



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO 449.785	A2
	(22) FECHA DE PRESENTACION 12 Julio 1976	

CERTIFICADO DE ADICION

CONCEDIDA

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 25 32 173.7			(32) FECHA 18 Julio 1975	(33) PAIS República Federal Alemana
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C 08 F	(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA 439.556		
(54) TITULO DE LA INVENCIÓN "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 439.556 POR: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA OBTENER DISPERSIONES DE POLIMERIZADOS CON BAJO CONTENIDO DE MONOMEROS"				
(71) SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana				
(72) INVENTOR (ES) 1) Dr. Franz Bötsoh 2) Christoph Heinze 3) Horst Wolff		Han cedido sus derechos a la solicitante (Ley alemana de Empleados Inventores de 25-7-57)		
(73) TITULAR (ES) La misma solicitante				
(74) REPRESENTANTE D. PABLO AGUDO OBREGON				

UNE A - 4 MOD 3107

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según se adjunta. UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA tenida, de la Memoria adjunta.

20 JUL 1978



"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 439.556 POR: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA OBTENER DISPERSIONES DE POLIMERIZADOS CON BAJO CONTENIDO DE MONOMEROS".

Memoria descriptiva

El objeto de la patente principal nº 439.556 es un procedimiento para obtener dispersiones de polimerizados mediante polimerización en emulsión o suspensión del monómero o los monómeros en baño acuoso, distensión de la carga de polimerización, así como evacuación y condensación de los productos gaseosos, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que la dispersión, eventualmente calentada, se pulveriza contra la pared de un recipiente vertical, con preferencia simétrica rotativo, radialmente en forma de cono hueco o de disco de gotitas de a lo sumo 6 mm de diámetro, donde se precipita y se recoge en el fondo del recipiente, siendo separadas las materias gaseosas del dispositivo de pulverización, por encima de la salida para la dispersión.

Como otro perfeccionamiento del procedimiento de la patente principal, se ha descubierto ahora que se puede aumentar sustancialmente la eficacia del procedimiento, si para ello se pulveriza la dispersión en al menos dos recipientes montados uno tras el otro, conduciendo las materias gaseosas producidas, a



20 las que eventualmente se les agrega al menos un gas inerte, tan solo en una dirección de recipiente a recipiente, y la dispersión en la dirección contraria.

Preferentemente se pulveriza la dispersión en 2 a 10, especialmente en 2 a 6 recipientes montados unos tras otros. Tratándose de más de 10 recipientes, el efecto adicional conseguido con cada otro recipiente ya no es tan grande que valga la pena el mayor gasto en aparatos. También se pueden reunir varios recipientes para formar una unidad mayor.

30 En cada uno de estos recipientes se introduce la dispersión a través de un dispositivo pulverizador, siendo descargada por la parte inferior y alimentada al recipiente siguiente, o respectivamente evacuada del recipiente último en la dirección del flujo. Asimismo se alimentan las materias gaseosas por encima de la dispersión acumulada en la parte inferior del recipiente, siendo separadas y descargadas por encima de la tobera pulverizadora, o bien alimentadas al recipiente siguiente en contracorriente con respectivo a la dispersión. Es ventajoso que las materias gaseosas sean descargadas tan solo del recipiente último en la dirección del flujo. Las secciones transversales de las conducciones deben elegirse de modo que, teniendo en cuenta la velocidad del flujo del medio fluyente por ellas, no tenga lugar un remezclado de recipiente, tanto de la dispersión, como también de las materias gaseosas.

Para mejorar la evacuación de las materias gaseosas, se



45 pueden introducir eventualmente uno o varios gases inertes en al menos uno de los recipientes, ventajosamente en el recipiente último en la dirección del flujo de la dispersión. Gases inertes apropiados son, por ejemplo, nitrógeno, aire, anhídrido carbónico y, en especial, vapor de agua, eventualmente recalentado.

50 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con el invento, las materias gaseosas se introducen de tal modo en la cámara de gas del recipiente siguiente, que la corriente de gas fluye a través del cono hueco formado por la dispersión pulverizada, ventajosamente a través de una abertura de entrada de gas, que se halla dispuesta de tal manera a una distancia no demasiado grande por debajo de la tobera de
55 cono hueco, que el chorro pulverizado por dicha tobera no incide sobre ella, ni se vé inundada por la dispersión acumulada en la parte inferior del recipiente. Mediante esta disposición se origina un intercambio de materiales especialmente intenso entre la
60 fase gaseosa y la fase líquida.

La dispersión existente en los recipientes puede ser agitada, convenientemente con órganos agitadores introducidos lateralmente o desde abajo en el recipiente. Eventualmente pueden el dispositivo agitador y el pulverizador estar dispuestos de tal modo, que ambos sean introducidos desde arriba en el recipiente,
65 por ejemplo, cuando el dispositivo pulverizador consiste en varias toberas pulverizadoras de segmentos, dispuestas sobre un anillo en torno del vástago del agitador.



70 El nivel del líquido, eventualmente agitado, en los
recipientes, debe ser regulado de tal modo, que a lo sumo una
cantidad pequeña, por ejemplo, menos de 5 % en peso de la dis-
persión pulverizada incida directamente sobre el nivel del lí-
quido. Los recipientes pueden estar a este respecto llenos
75 hasta la mitad y más con dispersión, y servir al mismo tiempo
como depósitos colectores y de homogeneización. Por lo gene-
ral no se trabajará con niveles de dispersión demasiado al-
tos en los recipientes, puesto que la dispersión pulverizada
se desgasifica adicionalmente al escurrir a lo largo de las
paredes de los recipientes, y porque al ser demasiado altos
80 los niveles de la dispersión, aumenta el peligro de que goti-
tas pulverizadas caigan directamente sobre la superficie de
la dispersión. Convenientemente se elige un nivel de la dis-
persión en los recipientes igual a aproximadamente $1/10$ a $1/2$
de la altura interior total de los recipientes.

85 Para mejorar el efecto de desgasificación, se calien-
ta la dispersión, antes de ser pulverizada, convenientemente a
temperaturas de 50 a 120° C, en especial de 70 a 100° C.

Este calentamiento puede efectuarse indirectamente,
a través de la pared del recipiente y eventualmente a través de
90 piezas agregadas en el interior del mismo, o bien mediante la
introducción directa de vapor de agua en la dispersión. En este
último caso es ventajoso calcular la alimentación de vapor de
tal modo, que a ser posible se condense todo el vapor en el lí-



quido. Debe evitarse una ebullición más fuerte de la dispersión,
95 ya que ello suele originar perturbaciones como consecuencia de
la formación de espuma. Una débil producción de gas a partir de
la dispersión no originará dificultades en la mayoría de los ca
sos.

La presión en el recipiente se mantiene conveniente-
100 mente más alta que la presión del vapor de agua saturado por en
cima de la dispersión acumulada en la parte inferior del recipien
te, y por lo general no debe ser de más de 100 Torr por debajo
de la presión del vapor de agua saturado de la dispersión pulve
rizada. Puede ser también igual a la presión del vapor de agua
105 saturado de la dispersión pulverizada, o ser hasta aproximada -
mente 500 Torr superior a ella. Debe evitarse que durante el
largo tiempo frecuentemente necesario para el tratamiento des-
tinado a eliminar los monómeros, se evaporen cantidades conside
rables de agua junto con el monómero, puesto que ello empeora
110 innecesariamente la economía del procedimiento, así como puede
originar un espesamiento indeseablemente fuerte de la dispersión,
y una calidad inferior del producto final. En general se consi-
guen, por ejemplo, con cantidades de agua evaporadas de 0,2 a 5
Kg por cada 100 Kg de dispersión de policloruro de vinilo, con-
115 tenidos favorables de monómeros residuales en la dispersión. En
casos particulares puede ser no obstante también conveniente eva
porar más de 5 Kg de agua por cada 100 Kg de dispersión.

El presente invento se refiere asimismo a un aparato



120 para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con el
invento, aparato que consiste en al menos dos recipientes ver-
125 ticales, con preferencia simétricos rotativos, dotados de sen-
das aberturas de escape para los gases dispuestas en la parte
superior, y de al menos sendas salidas para el líquido en la
parte inferior, recipientes que eventualmente contienen medios
130 para temperar y/o agitar el contenido del recipiente, estando
montado en la parte superior de cada recipiente un dispositivo
pulverizador, que consiste en al menos una tobera pulverizado-
ra que genera un cono hueco, y cuya abertura está dirigida de
tal modo hacia abajo, que el eje del cono hueco de material
135 pulverizado coincida aproximadamente con el eje del recipiente,
mientras que la abertura de escape para los gases se halla dis-
puesta por encima del dispositivo de pulverización de acuerdo
con la patente principal nº 439.556, estando caracterizado el
aparato por el hecho de que cada recipiente contiene, por deba-
140 jo de la tobera pulverizadora, al menos una abertura de entra-
da de gas, eventualmente recubierta, que está dispuesta sobre
una conducción de alimentación de fuera del recipiente de tal
modo, que no es alcanzada por el chorro pulverizado saliente de
la tobera, ni tampoco se vé inundada por la disposición acumula-
da en la parte inferior del recipiente.

Preferentemente consiste el aparato conforme al in-
vento en un recipiente que, por medio de uno varios tabiques,
con preferencia horizontales, está dividido en dos o más cámaras



145 superpuestas, conteniendo cada una de dichas cámaras en su parte superior un dispositivo de pulverización, que genera un cono hueco de material pulverizado, Cada tabique contiene al menos una abertura, que está unida de manera hermética con un tubo ascendente, que termina abierto por debajo del dispositivo de pulverización, si bien puede estar eventualmente cubierto
150 por una caperuza. En la parte inferior de cada cámara está prevista al menos una abertura para la evacuación de líquido, estando estas aberturas, con la excepción, de la abertura de la cámara extrema inferior del recipiente, comunicadas a través de una bomba y, eventualmente, de elementos destinados a temperar
155 el líquido fluyente, con el dispositivo de pulverización de al menos una de las cámaras del dispositivo. Esta disposición ocupa especialmente poco espacio, y posee tubos tan solo relativamente cortos para trasladar el gas desde una cámara del recipiente a la siguiente.

160 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
165 lugar en que por dentro incida la dispersión pulverizada.

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,
170 que el eje del cono hueco de material pulverizado coincida aproximadamente con el eje del recipiente. Preferentemente está el chorro proyectado de la tobera dirigido hacia abajo.

Además de esta tobera de cono hueco pueden ser ventajosos otros dispositivos de pulverización, por ejemplo, la disposición de varias toberas generadoras de conos huecos unas sobre otras sobre el eje del recipiente, interfiriéndose lo menos posible los conos pulverizados de las diversas toberas. Es utilizable también un dispositivo de pulverización constituido por al menos dos, con preferencia tres hasta doce toberas, que generan un chorro plano de forma de segmento circular y están dispuestas de tal modo sobre un anillo concéntrico en torno del eje del recipiente, que partes opuestas de la pared del recipiente, a ser posible igual de grandes, corten las superficies de los segmentos pulverizados en un ángulo igual en cada caso de 15 a 90°, con preferencia de 40 a 60°. Como dispositivo de pulverización puede emplearse también un disco rotatorio, cuyo eje de giro coincida con el eje del recipiente.

Como tobera de cono hueco se emplea preferentemente una tobera de un solo 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 nitidamente posible.

Es conveniente prever la sección transversal más estre



195 cha 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.

200 El dispositivo pulverizador debe pulverizar la dispersión de tal modo, que las gotitas más grandes tengan a lo sumo un diámetro de 6 mm. (medido conforme a Fraser-Eisenklam, Trans. Instn. Chem. Engs 34 (1956) págs. 301 - 302, en una dispersión caliente a 200 C, bajo presión normal). Resultados especialmente buenos se consiguen cuando el tamaño medio de las gotitas, 205 medido conforme a Fraser y Eisenklan ("loc. cit.") en una dispersión caliente a 200 C a presión normal, oscila entre 0,05 y 3 mm de diámetro.

210 La presión necesaria para la pulverización de la dispersión puede ser generada con una bomba u otros medios apropiados, y también se puede pulverizar directamente la dispersión sometido a presión como consecuencia de la polimerización.

215 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 180°, 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°.



220 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.

225 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.

230 Las figs. 1 y 2 muestran ejemplos de aparatos para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con el invento:

235 Figura 1: A través de bombas (2), (2a) y (2b) es conducida la dispersión sucesivamente a tres recipientes (1), (1a) y (1b), verticales y simétricos rotativos, donde es pulverizada por medio de las toberas de cono hueco (3), (3a) y (3b), recogándose en la parte inferior del recipiente y agitándose
240 con los órganos agitadores (4), (4a) y (4b). Por debajo de la tobera pulverizadora (3), (3a) y (3b), está dispuesta en cada recipiente una abertura de admisión (5), (5a) y (5b) para gas, con una válvula (6), (6a) y (6b) para una mejor distribución



de la corriente de gas, y una conducción de alimentación (7),
245 (7a) y (7b) de desde fuera del recipiente. En la parte superior
del recipiente se encuentra una abertura de escape de gas (8),
(8a) y (8b) que, en el recipiente (1) primero en la dirección
del flujo de la dispersión, sirve para descargar de todo el
aparato los monómeros expulsados y las demás materias gaseosas.
250 Los productos gaseosos evacuados pueden ser conducidos a conti-
nuación a una instalación de recuperación para el monómero o
los monómeros, así como eventualmente a una instalación purifi-
cadora de gases. Las aberturas de escape de gas (8a) y (8b) de
los otros recipientes (1a) y (1b) están comunicadas, a través
255 de las conducciones (7) y (7a) con las aberturas de admisión de
gas (5) y (5a) del recipiente precedente en cada caso en la di-
rección del flujo de la dispersión. Por consiguiente se traba-
ja a contracorriente.

En la abertura de admisión de gas (5b) del recipien-
260 te (1b) último en la dirección de flujo de la dispersión se in-
sufla gas inerte, con preferencia vapor de agua. A través de
las conducciones de descarga de líquido (9) y (9a), la disper-
sión liberada sucesivamente del monómero es conducida por medio
de bombas (2a) y (2b) al recipiente siguiente (1a) y respecti-
265 vamente (1b), siendo finalmente descargada a través de la con-
ducción (9b) y mediante la bomba (2c), para eventualmente se -
guir siendo tratada de la manera usual, una vez que se ha en -
friado. Los recipientes (1), (1a) y (1b) se caldean con una ca

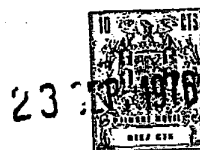


270 misa doble (10), (10a) y respectivamente (10b), por la que fluye un agente regulador de la temperatura. El nivel de la dispersión (11), (11a) y respectivamente (11b) por encima del fondo del recipiente es tal, que no es alcanzada directamente por el chorro pulverizado.

275 En lugar de yuxtapuestos, los recipientes pueden estar dispuestos también de otro modo, por ejemplo, superpuestos en sentido inclinado. La fig. 2 muestra una disposición similar a la de la fig. 1, a diferencia de que los tres recipientes están formados por un solo recipiente alargado vertical que, mediante tabiques horizontales (12) y (12a), está dividido en
280 tres cámaras separadas entre sí. Las cifras tienen por lo demás el mismo significado que en la fig. 1.

 El procedimiento conforme al invento es apropiado en especial para eliminar monómeros, en especial cloruro de vinilo de dispersiones acuosas de homo, copolimerizados y polimerizados por injertos, de policloruro de vinilo, con al menos 50 %
285 en peso, preferentemente 75 % en peso y en especial 85 % en peso de cloruro de vinilo polimerizado.

 La dispersión de homopolimerizado, polimerizado por injerto o copolimerizado de cloruro de vinilo que vaya a ser
290 tratada conforme al invento, puede ser obtenida por procedimientos de polimerización continuos o por cargas, empleando o sin emplear un prepolimerizado de siembra. Puede polimerizarse a este particular en emulsión o suspensión acuosa, en presencia de



0,001 a 3 % en peso, con preferencia de 0,01 a 0,3 % en peso
295 con relación a los monómeros, de catalizadores 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; dialcoholpe
300 róxidos tal como el di-terc.-butilperóxido; perésteres como el
terc-butilpercarbonato; terc.-butilperacetato, terc.-butilpe-
roctoato, terc.-butilperpivalato; dicarbonatos dialcoholperó-
xidicos, tales como el diisopropílico, el dietilhexílico, el
diciclohexílico y el distilciclohexilperoxídico; anhídridos
mezclados de ácidos persulfúricos orgánicos y ácidos orgánicos,
305 tal como el peróxido acetilciclohexilsulfonílico; azocompuestos
conocidos como catalizadores para polimerizaciones, tal como el
nitrilo azoisobutírico; además persulfatos, tales como el potá
sico, el sódico o el amónico, peróxido de hidrógeno, terc.-bu-
tilhidroperóxido u otros peróxidos hidrosolubles, así como mez
310 clas de diversos catalizadores, siendo apropiados también cata
lizadores peróxídicos 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, tiosulfa-
315 tos, sulfoxilatos aldehídicos, por ejemplo, sulfoxilato formal
dehídico. Eventualmente se puede practicar la polimerización
en presencia de 0,05 a 10 ppm, con relación al metal por monó-
mero, de sales metálicas solubles, por ejemplo, de cobre, plata,



hierro o cromo.

320 La polimerización puede tener lugar asimismo en presencia de 0,01 a 5 % en peso, con relación a los monómeros, de uno o varios emulgentes, pudiendo éstos ser empleados también mezclados con los coloides protectores citados más arriba. Como emulgentes pueden emplearse emulgentes aniónicos, anfóteros, 325 cationicos, 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 alcohilaril sulfónicos, tales como el ácido dodecibenceno o el dibutilnaf 330 talinsulfónico, de ésteres dialcohílicos 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 la reacción de perácidos, por ejemplo, del ácido 335 peracético, con ácidos grasos no saturados, tales como el ácido oléico o el linólico, o con oxiácidos grasos sin saturar, tal como el ácido ricinólico. Como emulgentes anfóteros y respectivamente cationactivos son apropiados, por ejemplo: Alcohilbetainas, tal como la dodecilibetaina, así como sales alcohilpiridínicas como el hidrocioruro laurilpiridínico, y asimismo 340 sales alcohilamónicas como el cloruro oxetildodecilamónico. Como emulgentes no ionógenos son apropiados, por ejemplo: ésteres parciales de ácidos grasos de alcoholes polivalentes, tales



345 como el monoestearato de glicerina, el monaurato 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.

350 Para la polimerización se pueden emplear asimismo coloides protectores, por ejemplo, derivados hidrosolubles de la celulosa, tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, polialcohol vinílico, que eventualmente puede contener todavía hasta 40 % de grupos acetilo, gelatinas, así como copolimerizados de ácido maléico y respectivamente sus
355 semiésteres con estirenos.

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
360 reguladores del tamaño de molécula, tales como, por ejemplo, aldehidos alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono, cloruros o bromuros de hidrógeno, tales como, por ejemplo, di y tricloroetileno, cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno, así como
365 mercaptanos.

Otras sustancias apropiadas auxiliares de la polimerización se citan en el libro de H.Kainer "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolimerisate", 1965, páginas 12 a 59.



370 Para la copolimerización con cloruro de vinilo son
apropiados, por ejemplo, uno o varios de los monómeros siguientes
tes : Olefinas, tales como el etileno o el propileno; ésteres
vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificados,
con 2 a 20, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, tales co-
mo acetato, propionato, butirato y 2-etilhexoato de vinilo; éster
375 ter vinilisotridecánico; halogenuros de vinilo, tales como fluoru
ro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vidilideno,
éter vinílico, vinilpiridina, ácidos no saturados, tales como
el maléico, el fumárico, el acrílico, el metacrílico y sus mo-
no o diésteres con mono o dialcoholes con 1 a 10 átomos de carbono
380 bono; anhídrido maléico, imida del ácido maléico, así como sus
productos N-sustituídos con sustituyentes aromáticos, cicloalif
fáticos, así como alifáticos eventualmente ramificados; acrilo
nitrilo, estireno.

385 Para la polimerización por injerto pueden emplearse,
por ejemplo, polimerizados elastómeros obtenidos mediante polimer
ización de uno o varios de los monómeros siguientes: Dienos,
tales como butadieno, ciclopentadieno; olefinas, tales como etil
leno, propileno; estireno, ácidos no saturados, tales como el
acrílico y el metacrílico, así como sus ésteres con mono o di-
390 alcoholes con 1 a 10 átomos de carbono, acrilonitrilo, compuestos
tos vinílicos tales como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos
cos 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.

395 Después de la polimerización se les puede agregar a los polimerizados, resultantes en forma de dispersiones acuosas, otras sustancias destinadas a estabilizar y respectivamente me jo ra r sus propiedades de transformación ulterior.

400 Por el procedimiento conforme al invento, las disper sio ne s acuosas de plásticos pueden de manera continua, sin de te ri o ro térmico y en breve tiempo, a la par que con una propor ci o n relativamente pequeña de gas inerte para el tratamiento, ser puestas a contenidos residuales de cloruro de vinilo (CV), que permiten seguir tratando la dispersión en un ambiente agra d ab le. Así, por ejemplo, las dispersiones de policloruro de vi ni lo (PCV) producidas por polimerización en emulsión pueden, en condiciones cuidadosísimas (por ejemplo, a 70° C), ser puestas en pocos minutos a contenidos residuales de CV, que en el si g u i e n te secado usual por pulverización, proporcionan valores de e m i s i o n de CV muy por debajo de 150 mg/cm³ de aire de salida, In cl u s o contenidos residuales de CV de 0,001 % en peso (= 10 ppm; con referencia a sólido con 20 % de humedad) e inferiores pueden ser conseguidos en tiempo relativamente corto.

415 Dificultades como consecuencia de depósitos o in cr u s t a ci o ne s en las paredes de los recipientes, no se producen pr ac t i c a m e n t e en el pr oc e d i m i e n t o. Al emplearse gases inertes fac i l i m e n t e condensables, en especial vapor de agua, no origina la re g e n er a ci o n y nuevo empleo de los monómeros residuales exp u l s a n d o.



dos ninguna dificultad, originando tan solo un pequeño gasto.
420 La introducción de este gas inerte por encima del nivel del lí-
quido evita la indeseable formación de espuma.

Otra ventaja del procedimiento conforme al invento
en que, debido a la efectiva desgasificación, se puede trabajar
con volúmenes relativamente pequeños de aparatos. Asimismo, y
425 debido a operarse en varias etapas, se estrecha considerable -
mente el especto de tiempos de permanencia de las partículas
del polímero en el aparato, lo que hace posible la aplicación
de temperaturas más altas de tratamiento y, con ello, otro acor-
tamiento del tiempo de tratamiento, sin deterioro térmico de
430 las partículas del polímero.

Debido a la eliminación y recuperación de materias
fisiológicamente peligrosas inmediatamente a continuación de la
polimerización, se evitan emisiones nocivas al ambiente ya en
una fase muy temprana de la obtención del polímero. La disper-
435 sión tratada puede ser acabada por procedimientos usuales, por
ejemplo, por aplicación directa para recubrimientos o por seca-
do por pulverización, secado por contacto, así como por separa-
ción de la cantidad principal de la fase acuosa, por ejemplo,
con ayuda de recipiente de decantación, centrífuga o filtro, y
440 siguiente secado neumático. No son necesarias para ello medidas
de seguridad especiales, que requieran modificaciones o cons -
trucciones adicionales.

Los ejemplos siguientes servirán para explicar el



invento con más detalle. Los valores de medición indicados fueron
445 determinados de la manera siguiente:

Contenido residual de monómero CV: Por vía de cromatografía con gases conforme al método "head-space" ("Zeitschrift f. analytische Chemie" 255 (1971), págs. 345 a 350

Valor K: Conforme a DIN 53.726.

450 Ensayo de comparación 1

El ensayo se lleva a cabo en un aparato conforme a la fig. 3 de la patente principal. Este aparato consiste en un recipiente cilíndrico vertical con una abertura para la evacuación del líquido en la parte inferior, una abertura para la evacuación de gas en la parte superior, y una camisa doble, por la
455 que fluye un agente regulador de la temperatura a través de dos conducciones. En la parte superior del recipiente está montado un dispositivo de pulverización, que consiste en cuatro toberas de ranura ancha, que forman conjuntamente un cono hueco con
460 aproximadamente 120° de ángulo de dispersión de material pulverizado. El recipiente tiene 1,4 m \varnothing y 2,8 m de altura.

Como agente regulador de la temperatura se emplea agua de 75° C, con lo que el contenido del recipiente se mantiene constante a 70° C.

465 En este aparato se pulverizan en una hora 6300 Kg de una dispersión acuosa obtenida mediante 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 monó



470 mero. El cloruro de vinilo gaseoso que escapa es evacuado por la cabeza, y la dispersión por el fondo del recipiente. En el recipiente se mantiene constante una carga de dispersión de 1,26 m³. Los valores determinados han sido reseñados en la tabla siguiente.

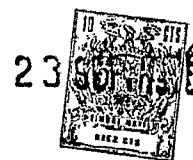
Ejemplo 1

475 En un aparato conforme a la fig. 1 de la presente memoria, consistente en 3 recipientes cilíndricos de igual tamaño, cada uno de ellos de 1,4 m ϕ y 2,8 m de altura, conteniendo cada uno una tobera pulverizadora de cono hueco y de una
480 abertura de admisión de gas, se pulverizan en una hora 6300 Kg de la dispersión obtenida en el ensayo de comparación 1. En cada recipiente se mantiene constante una carga de dispersión de 0,42 m³. Las camisas dobles de los recipientes se alimentan con agua de 75 \pm C. No se hace entrar vapor, ni se agita. Las materias gaseosas que escapan se conducen en contracorriente con
485 respecto a la dispersión. Los valores determinados han sido reseñados en la tabla

El polvo de policloruro de vinilo obtenido mediante secado a partir de la dispersión tratada conforme al invento es transformado en una calandra en una hoja rígida, no mostrando 490 diferencias en su comportamiento de transformación con relación a uno a base de una dispersión no tratada.

Ensayo de comparación 2

El ensayo se lleva a cabo en un aparato conforme a la



495 fig. 1 de la patente principal. Este dispositivo consiste en un
recipiente cilindrico vertical con una abertura para la evacua-
ción de líquidos y un agitador en la parte inferior, así como
con una abertura para la evacuación de gas y un dispositivo de
pulverización con una tobera helicoidal que genera un cono hueco,
en la parte superior del recipiente. En la conducción de alimen-
500 tación al dispositivo de pulverización se puede introducir va-
por. El recipiente tiene 3 m \varnothing y 10 m de altura.

En este aparato se pulverizan en una hora 10 m³ de una
dispersión acuosa obtenida por polimerización en suspensión, con
un contenido de 32 % en peso de policloruro de vinilo (K = 70)
505 y 1,5 % en peso de cloruro de vinilo monómero. En la conducción
de alimentación a la tobera pulverizadora se introduce vapor,
que se condensa totalmente en la dispersión. Los productos ga-
seosos que escapan son evacuados por la cabeza, y la dispersión
por el fondo del recipiente. En el recipiente se mantiene cons-
510 tante una carga de dispersión de 5 m³, agitándose por medio del
agitador que gira a una velocidad periferica de 3 m/seg. Los
valores determinados han sido registrados en la tabla.

Ejemplo 2

En el mismo aparato que ha sido descrito en el ejemplo
515 1 se pulverizan en una hora 10 m³ de la dispersión obtenida en
el ensayo de comparación 2. En cada uno de los tres recipientes
se mantienen constante una carga de dispersión de 1,66 m³. En la
conducción de alimentación de gas inerte del recipiente último



520 en la dirección de flujo de la dispersión se insufla gas, conduciéndose los productos gaseosos que escapan en contracorriente con respecto a la dispersión. Los agitadores giran a una velocidad periférica de aproximadamente 3 m/segundo. Las camisas dobles están vacías. Los valores determinados pueden verse en la tabla siguiente.

525 El polvo de policloruro de vinilo obtenido mediante secado a partir de la dispersión tratada conforme al invento se transforma en una máquina extrusora en perfiles rígidos, no mostrando diferencias en su comportamiento de transformación con relación a un polvo obtenido a partir de una dispersión sin tratar.

530

Ejemplo 3

Se trabaja de manera análoga al ejemplo 2, si bien a temperatura y presión más altas, empleando una dispersión acuosa obtenida por polimerización en suspensión, con 33 % en peso de policloruro de vinilo (K = 68) y 1,35 % en peso de cloruro de vinilo, manteniéndose constante en cada recipiente una carga de dispersión de 1,11 m³. Para valores, consúltese la tabla.

535

Ejemplo 4

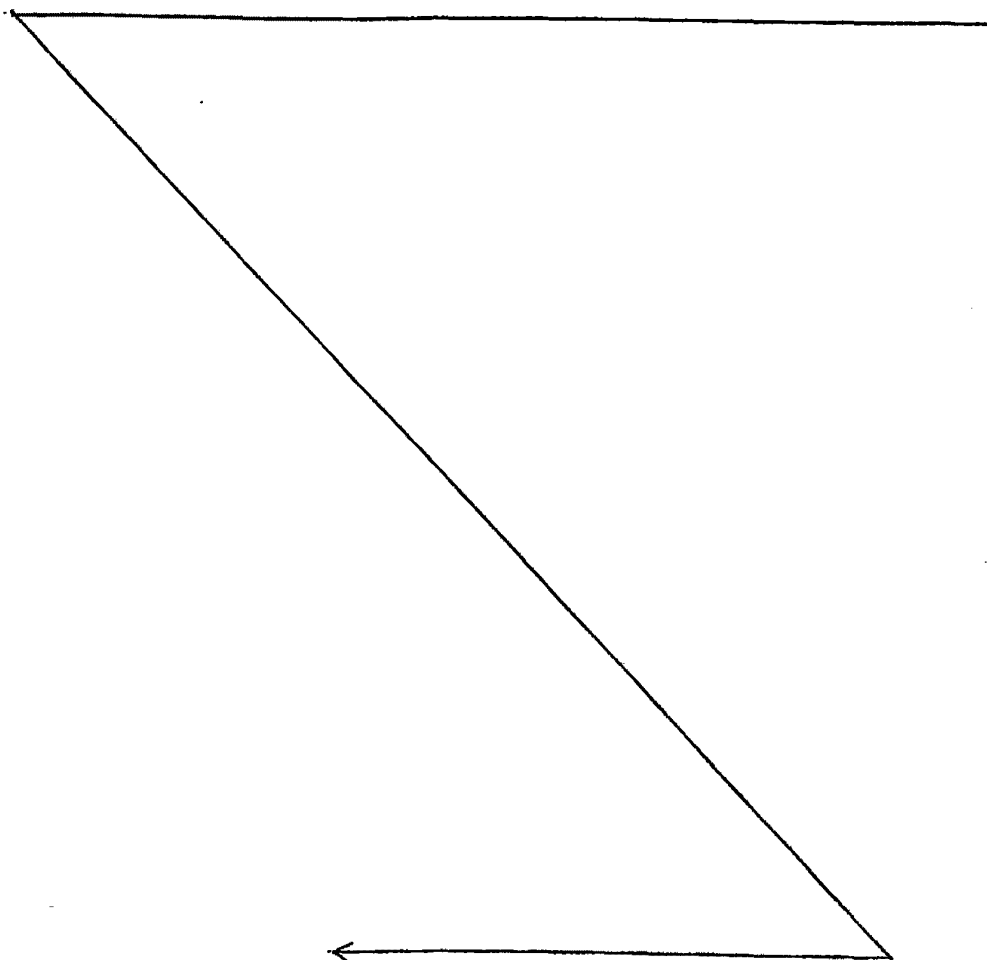
Se trabaja en un aparato análogo al descrito en el ejemplo 1 y mostrado en la fig. 1, si bien la dispersión se pulveriza sucesivamente en 6 recipientes igual de grandes, de dimensiones 1,4 m \varnothing y 2,8 m de altura. En el recipiente último en la dispersión, y en el tercer recipiente, se insufla vapor, y

540



545 los productos gaseosos producidos se conducen a contracorriente con respecto a la dispersión. En cada recipiente se mantiene constante una carga de dispersión de $0,83 \text{ m}^3$. Se emplea una dispersión acuosa obtenida por polimerización en suspensión, con 30,5 % en peso, con relación a la dispersión, de un copolimerizado a base de 90 % en peso de cloruro de vinilo y 10 % en peso de acetato de vinilo (% con relación a polímero seco) (valor K: 60). Para valores, consúltese la tabla.

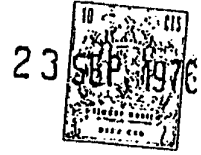
550



Tabla

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
555						
Temperatura de tratamiento (°C)	70	70	80	80	90	95
Presión de tratamiento (Torr)	250	250	330	330	565	700
Número de etapas	1	3	1	3	3	6
Tiempo total de permanencia (min)	12	3x4 = 12	30	30	30	30
Consumo de vapor (t/h)	-	-	0,2	0,2	0,3	0,3
560						
Contenido de CV antes del tratamiento (% en peso)	0,8	0,8	1,5	1,5	1,5	1,8
Contenido de CV después del tratamiento (% en peso)	0,06	0,009	0,02	0,0075	0,0008	0,0008
					0,0009	0,0009





REIVINDICACIONES
=====

- 565 1).- Perfeccionamientos introducidos en el objeto de la patente principal nº 439.556 por: Procedimiento y aparato para obtener dispersiones de polimerización 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, a cuyo particular la dispersión, eventualmente caldeada, se pulveriza radialmente, en un recipiente vertical, con preferencia simétrico rotativo, en forma de cono hueco o disco formado por gotitas de a lo sumo 6 mm de diámetro, contra la pared del recipiente, 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 de pulverización de acuerdo con la patente principal, caracterizados porque la dispersión se pulveriza en al menos dos recipientes montados uno tras el otro, y porque las sustancias gaseosas producidas, a las que eventualmente se agrega al menos un gas inerte, son conducidas tan solo en una dirección de recipiente, a recipiente, y la dispersión en la dirección contraria.
- 570
- 575
- 580
- 585 2).- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque las sustancias gaseosas se retiran unicamente del recipiente último en la dirección del flujo del gas.
- 3).- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque como gas inerte se emplea vapor de agua,

mfe



eventualmente recalentado.

590 4).- Perfeccionamientos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque las sustancias gaseosas se introducen de tal modo en los recipientes, que el gas fluye a través del cono hueco formado por la dispersión pulverizada.

595 5).- Perfeccionamientos en el aparato para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, consistente en al menos dos recipientes verticales, con preferencia simétricos rotativos, cada uno de ellos con una abertura de escape para el gas en la parte superior, y al menos una salida para el líquido en la parte inferior, recipientes que eventualmente contienen medios para regular la temperatura y/o agitar el contenido del recipiente, estando montado en la parte superior de cada recipiente un dispositivo pulverizador, que consiste en al menos una tobera pulverizadora que genera un cono hueco, y cuya abertura está dirigida en tal forma hacia abajo que el eje del cono hueco de material pulverizado coincide aproximadamente con el eje del recipiente, estando la abertura de escape para el gas dispuesta por encima del dispositivo de pulverización, todo ello conforme a la patente principal nº

605 439.556, caracterizado porque, por debajo de la tobera pulverizadora, cada recipiente contiene al menos una abertura de admisión de gas, eventualmente recubierta, que está dispuesta encima de una conducción de alimentación de por fuera del recipiente, en forma que no es alcanzada por el chorro pulverizado sa-

ME



liente de la tobera, ni tampoco se vé inundada por la dispersión acumulada en la parte inferior del recipiente.

615 6).- Perfeccionamientos en el aparato para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, consistente en un recipiente vertical, con preferencia simétrico rotativo, con una abertura de escape para el gas en la parte superior y al menos una salida para el líquido en la parte inferior, aparato que eventualmente contiene medios para regular la temperatura y/o agitar el contenido del recipiente, todo ello conforme a la patente principal nº 439.556 caracterizado porque el recipiente está dividido por uno o varios tabiques, preferentemente horizontales, en dos o más cámaras superpuestas, conteniendo cada una de estas cámaras, en su parte superior, un dispositivo de pulverización que genera un cono hueco de material pulverizado, mientras que cada tabique contiene al menos una abertura, que está unida de manera hermética con un tubo ascendente, que termina abierto por debajo del dispositivo de pulverización y eventualmente está recubierto por una caperuza, y porque en la parte inferior de cada cámara está prevista al menos una abertura para la evacuación de líquido, estando estas aberturas, con la excepción de la abertura de la cámara extrema inferior del recipiente, comunicada a través de una bomba y eventualmente de elementos destinados a temperar el líquido fluyente, con el dispositivo de pulverización de al menos una de las cámaras del aparato.

620

625

630

635

mCe



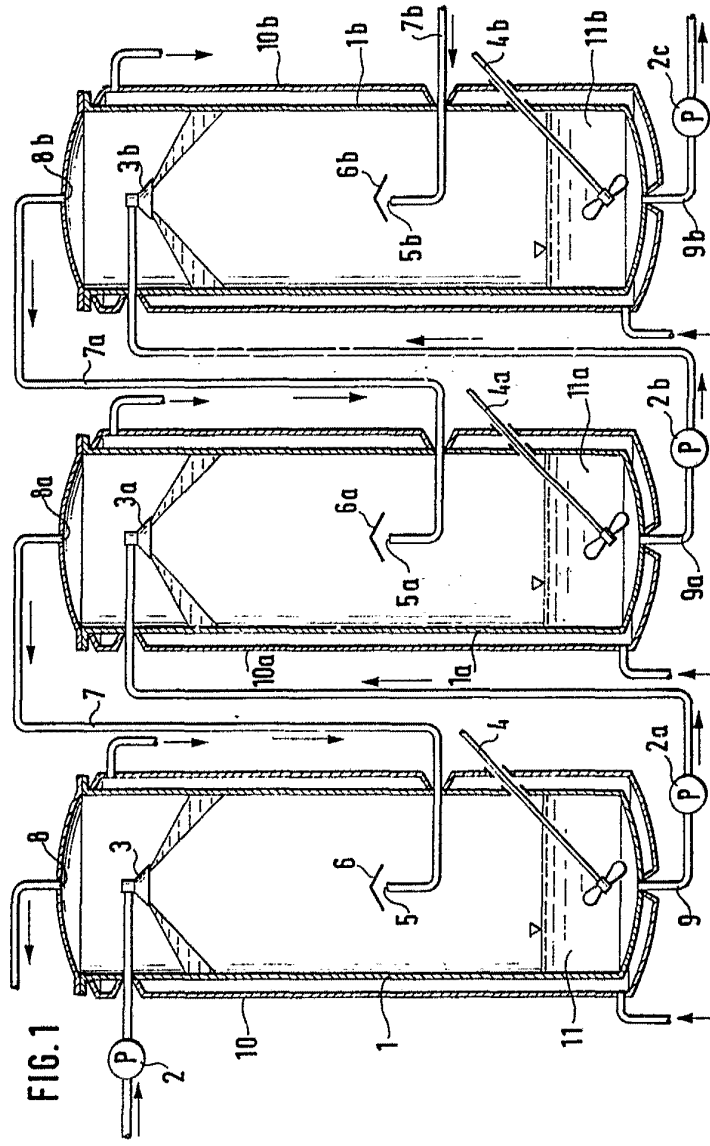
640 7).- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 6, ca
racterizados porque el recipiente está subdividido por tabiques
en 2 a 10, con preferencia en 2 a 6 cámaras superpuestas, igual
de grandes.

645 8).- "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATEN
TE PRINCIPAL Nº 439.556 POR: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA OBTEN
ER DISPERSIONES DE POLIMERIZADOS CON BAJO CONTENIDO DE MONOME
ROS"

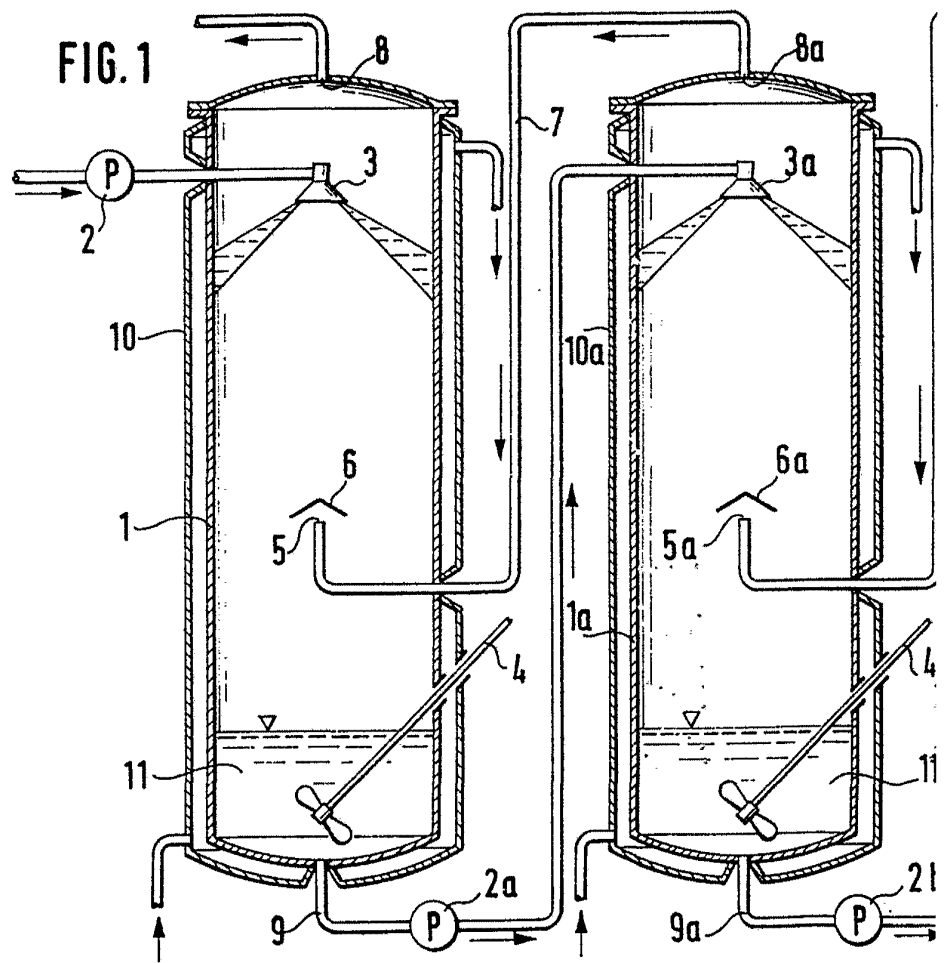
Esta memoria consta de 28 hojas foliadas y mecanogra
fiadas por un solo lado de sus caras.

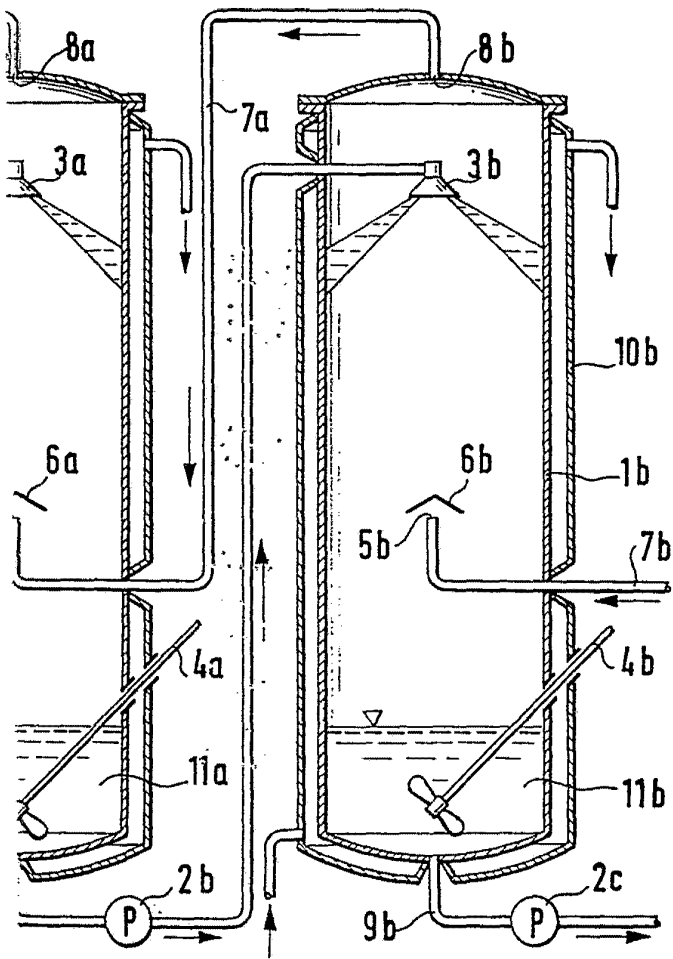
Madrid, 12 de Julio de 1.976

mE



Escala variable
Madrid, 12 Julio 1976
12





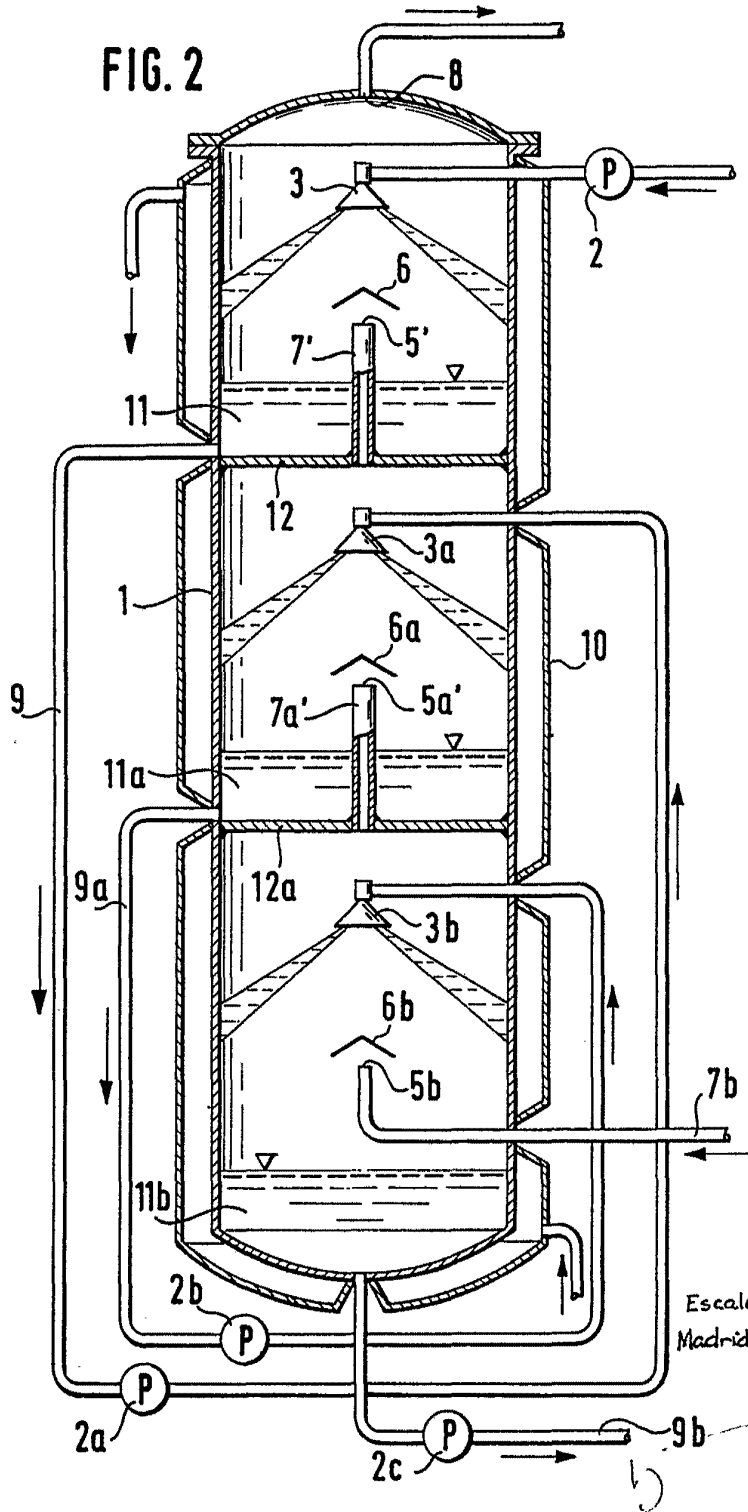
Escala variable
Madrid, 12 Julio 1976

[Handwritten signature]

23



FIG. 2



Escala variable
Madrid, 12 Julio 1976