

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	457128	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	23 MAR. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 26 12 414.1	24.3.76		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F 2/32		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA EL CONTROL DE PROCESOS CONTINUOS DE POLIMERIZACION DE MASAS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Frank Wingler, Dr. Lothar Liebig, Dr. Gerd Wassmuth.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para controlar la transformación en procesos continuos de polimerización de masas efectuados bajo condiciones estacionarias en reactores de tanque mezcladores.

5 Ya es conocido que los procesos de polimerización de masas se pueden efectuar en forma continua en reactores de tanque mezcladores con tiempos de residencia de 10 a 240 minutos y con transformaciones de 10 a 70 moles-%. Tales procedimientos se emplean para la fabricación de lacas pulverulentas (patente 10 US 3.879.357) o para la producción de composiciones de moldeo termoplásticas (publicación alemana DOS 2.504.417). En estos procesos, los monómeros olefínicamente insaturados se polimerizan en presencia de iniciadores, que se descomponen en radicales. Como en la mayoría de los casos el polímero formado es solu-
15 ble en los monómeros, se forma un jarabe cuando la transformación es inferior a 70 moles-%. Ya es conocido que los monómeros residuales se pueden retirar de la mezcla de polimerización como tales, esto es, las mezclas que no han sido totalmente polimerizadas. Por razones económicas es deseable obtener un rendimiento
20 en volumen-tiempo lo más alto posible. En otras palabras, para un volumen de reactor dado es deseable transformar la mayor cantidad de monómero posible en polímero por unidad de tiempo. El calor generado durante la polimerización radical de los monómeros α, β -olefínicamente insaturados es del orden de 12 a 20
25 kcal por mol de monómero polimerizado. En los procesos de polimerización en masa se presentan considerables dificultades para evacuar en forma segura este calor durante el proceso de polimerización. Adicionalmente es necesario, en los casos de altos rendimientos de volumen-tiempo de disipar el calor generado con la
30 mayor rapidez posible.

En lo que se refiere a la polimerización en masa continua de estireno, por ejemplo, ya se han propuesto numerosos procedimientos con vistas a controlar el efecto del calor. La publicación alemana DOS 2.220.582 se refiere a un procedimiento, en el que, en una primera etapa, estireno se prepolimeriza en forma continua en un prepolimerizador provisto de agitador, después de lo cual el jarabe formado se termina de polimerizar en una carcasa tubular cilíndrica dotada de una pluralidad de árboles, que giran en la misma dirección. El producto fluye a través de la carcasa tubular en forma de una corriente de tapón, saliendo la materia volátil de la superficie del polímero.

Las publicaciones alemanas DOS 2.240.227 y DOS 2.240.294 describen procedimientos de polimerización en masa similares para el estireno, En este caso, los jarabes se polimerizan en un recipiente dotado de un agitador de paletas, llenándose hasta un nivel de un 10 % hasta 90 %. Al mismo tiempo, se extraen los monómeros que se evaporan para disipar una parte de la entalpía de la reacción.

La obtención de polímeros mediante polimerización continua en masa de monómeros, en reactores de tanque mezcladores, por medio de iniciadores, que se descomponen en radicales, ha planteado varios problemas relacionados entre sí. La mayoría de estos problemas se atribuyen al hecho de que según progresa la reacción de polimerización la mezcla de reacción (esto es, la mezcla de los monómeros y de los polímeros) está sometida a un considerable aumento de la viscosidad. Esta mezcla se denomina a continuación como "jarabe" o "solución de polímero". Según progresa la reacción, se aumenta la viscosidad de la solución de polimerización incrementándose la concentración del polímero. Como resultado, el coeficiente de transferencia de calor decae

desde la solución hacia la pared. Como resultado de esto, el calor de la reacción y también el calor generado por la agitación resulta difícil de disipar, presentándose problemas en el ajuste y mantenimiento de una cierta temperatura de polimerización y de una cierta conversión.

Al aumento de la viscosidad en el preparado de polimerización, están impuestos límites debido a la agitabilidad de la mezcla. De la viscosidad de la solución de polímero más elevada se derivan también ligeras desigualdades con respecto a la temperatura y las concentraciones de los reactantes durante el proceso de mezcla. La introducción de los nuevos monómeros afluyentes en la mezcla de reacción viscosa se ha de efectuar tan rápidamente, de manera que las temperaturas y las concentraciones de las soluciones de polímero se mantengan uniformes a través de toda la zona de reacción y sustancialmente constantes como función del tiempo. Si esto está garantizado, se logra un mezclado ideal bajo condiciones estacionarias.

En el procedimiento de la presente invención se presta particular atención a estas necesidades, ya que, al igual que la exigencia hacia una conducción de la polimerización isotérmica y una conversión constante, también la mezcla ideal es esencial en los procesos de polimerización de masas. En los casos donde los procesos de polimerización de masas se efectúan en forma continua en un reactor de tanque mezclador, es absolutamente esencial mantener la condición de polimerización estacionaria para obtener polímeros con propiedades físicas destacadas y garantizar un servicio de largo plazo en lo que se refiere a la conducción de la reacción.

La energía de activación de las polimerizaciones activadas por iniciadores, que se descomponen en radicales, se en-

5 cuenta en el orden de 16 a 30 kcal/moles. Esto significa que cualquier aumento en la temperatura va acompañado de un aumento de la proporción de transformación y, por lo tanto, de un aumento del calor generado por unidad de tiempo, que, en el caso de una extracción inadecuada del calor, da como resultado un ulterior aumento de la temperatura. Si la disipación del calor no concuerda con el desarrollo de calor, se encuentra el proceso en un estado inestable alejándose de la transformación ideal. También hay casos donde el proceso, debido a la inestabilidad, 10 varía periódicamente su estado y las temperaturas y los rendimientos oscilan con mayor frecuencia.

Para la evacuación constante del calor de reacción se han propuesto, por lo tanto, distintas medidas. Así, por la revista "Chemie-Ingenieur-Technik", 38, páginas 1025 - 1031 15 (1966) se conoce el evacuar en las polimerizaciones en solución el calor de polimerización en exceso como mínimo parcialmente por refrigeración de vapor, en cuyo caso la presión y la temperatura en el recipiente de reacción se han de ajustar, de manera que hierva el contenido en el recipiente de reacción. Los monómeros y/o vapores de disolventes, que salen por la superficie del líquido, extrae durante su evaporación calor del líquido. 20 Se evacúan del recipiente de reacción, se condensan y en estado líquido se vuelven a introducir en el recipiente de reacción. Desgraciadamente, este procedimiento es extremadamente susceptible a fluctuaciones de presión y conduce, debido a la formación de burbujas por la evaporación, muy fácilmente a variaciones en el estado de llenado, ya que no sólo ascienden burbujas por la superficie libre de la solución de la reacción, sino también desde el interior de la totalidad de la solución de reacción. 25 De esta manera se empeora la homogeneidad y, por lo tanto, se perturba el estado estacionario. 30

Asimismo es conocido, en la polimerización en masas
efectuada en forma continua, el aprovechar una parte del calor
de reacción para calentar la mezcla de monómeros, que entra
fría, mientras la restante evacuación del calor se puede reali-
5 zar a través de la pared de la caldera y/o mediante un intercam-
bio térmico indirecto. En los procedimientos modernos se procede
aquí empleando la temperatura interior de la solución de reac-
ción como magnitud de guía de un circuito de regulación para la
regulación de la temperatura del agente intercambiador de calor.
10 Si ahora, por ejemplo, durante la fase de polimerización estacio-
naria se modifica ligeramente la temperatura interior, por ejem-
plo, debido a oscilaciones en la dosificación de los monómeros
o del iniciador, entonces la temperatura del medio intercambia-
dor de calor cambia en respuesta al cambio en la temperatura in-
15 terior dentro de un período de tiempo determinado por sistemas
de control y reguladores. La regularidad, bajo la cual se reali-
za este cambio de temperatura está determinado por sistemas de
control automáticos y sus constantes. La eficacia del control
de la temperatura está gobernada, por una parte, por la inercia
20 en el sistema de control y, por otra parte, por la proporción
de transición de calor determinada no sólo por la transferencia
de calor a través de las superficies de la pared del reactor,
sino también por el equivalente de agua del medio intercambiador
de calor. El sistema de control de temperatura es un sistema
25 moderno, que ha sido perfeccionado en términos de ingeniería
de control. Sin embargo, se ha apreciado que en los casos, donde
se aplica la técnica del intercambio de calor indirecto, el
control de la temperatura indirecto del medio de intercambio
de calor responde demasiado lentamente a los cambios en la tempe-
30 ratura interior, con el resultado de un sobrecontrol de y en
las fluctuaciones de la temperatura. Como resultado se presentan

estados inestables y la polimerización no se puede mantener en estado estacionario. Así, especialmente en escala industrial, la reacción corre el peligro de salirse de control, presentándose fluctuaciones en la calidad de los productos finales.

5 Tampoco han faltado ensayos para aumentar la superficie de intercambio de calor, por ejemplo, mediante serpentines de refrigeración internos, que se extienden en lo posible a través de la mayor parte del contenido del recipiente de reacción o mediante reducción de los rendimientos volumen-tiempo. Otro
10 aumento y mejora del intercambio térmico indirecto se logra también conduciendo una parte de la solución polímera en circuito a través de un ulterior intercambiador térmico y alimentándose junto con la mezcla de monómero de partida de nuevo al recipiente de reacción, tal y como se describe en la publicación alemana DOS 2.062.976 y DOS 2.420.357, página 23. También se ha intentado la combinación del intercambio térmico indirecto con
15 refrigeración de vapor directa en los procesos de polimerización isotérmicos. Este modo de trabajo exige, sin embargo, aparatos adicionales.

20 Aparte de estos numerosos esfuerzos con su gravedad sobre los aparatos, hay otro factor que no debe ser olvidado en lo que se refiere a los procesos de polimerización de masa continuos y es que es necesario hacer la selección correcta del iniciador a la temperatura de polimerización en particular necesaria y emplear la concentración de iniciador correcta adaptada
25 al tiempo de residencia medio en particular. En caso contrario, la reacción de polimerización puede resultar incontrolable. Por ejemplo, como resultado de peróxidos descomponiéndose demasiado lentamente, se pueden acumular cantidades relativamente
30 grandes de iniciadores sin usar en la mezcla de reacción y des-

componer espontáneamente en el caso de un aumento de la temperatura, por ejemplo, como resultado de una disipación de calor inadecuada, dando así lugar a una reacción incontrolable.

5 A pesar de la adaptación del tipo de iniciador empleado a la temperatura de polimerización, la concentración del iniciador al tiempo de residencia medio y la conversión de monómero a la agitabilidad de la solución polímera, sigue sin ser posible mediante las medidas conocidas controlar satisfactoriamente el proceso de polimerización en masa continuo efectuado en un reactor de tanque mezclador mediante establecimiento de un estado de polimerización estacionario para tiempos de residencia de 10 a 240 minutos y para conversiones de 10 a 70 moles-%, bajo eliminación simultánea de las dificultades arriba mencionadas.

15 Un objeto de la presente invención es aportar un procedimiento, que permita procesos de polimerización de masa continuos de monómeros olefínicamente insaturados e iniciadores que se descomponen en radicales, con tiempos de residencia medios de 10 a 240 minutos y conversiones de 10 a 70 moles-%, efectuados en reactores idealmente mezcladores sin fluctuaciones en la temperatura, concentración o viscosidad, manteniéndose durante períodos prolongados un estado estacionario estable y un nivel de conversión constante en escala industrial.

25 Según la presente invención, este objeto se logra debido a que para obtener conversiones constantes, el flujo cuantitativo temporal del iniciador se regula según la diferencia de la temperatura del producto de reacción y del medio de calentamiento y enfriamiento y cuidándose simultáneamente de que el medio transmisor de calor pase el recipiente de reacción con un flujo cuantitativo constante en el envolvente.

30 Objeto de la invención es, por lo tanto, un procedi-

miento para mantener conversiones constantes en procesos de poli-
merización de masa continuos, empleando como mínimo un monómero
 α, β -olefínicamente insaturado, efectuado bajo condiciones es-
tacionarias en como mínimo un reactor de tanque llenado en forma
5 continua agitado con efecto retro-mezclador (mezcla ideal) y
provisto de sistemas de calentamiento y enfriamiento con tiempos
de residencia medios de 10 a 240 minutos a temperaturas en la
zona de 60°C a 150°C y con conversiones de 10 a 70 moles-%, efec-
tuándose la reacción de polimerización en presencia de iniciado-
10 res de polimerización, que se descomponen en radicales, carac-
terizado porque durante la polimerización se mantiene mediante
una adición regulada del iniciador una diferencia de temperatu-
ra oscilando como máximo en $\pm 1^{\circ}\text{C}$ de la temperatura media de la
mezcla de reacción en el reactor de tanque y la temperatura me-
15 dia del medio de calentamiento o bien de enfriamiento, que fluye
el dispositivo de enfriamiento o bien de calentamiento del
reactor de tanque en cantidad temporalmente constante, empleándo-
se la diferencia de temperatura arriba mencionada como magnitud
de entrada del sistema de control y como magnitud de salida el
20 flujo cuantitativo del iniciador.

Monómeros α, β -monocolefínicamente insaturados, que
se pueden polimerizar mediante este proceso, se pueden dividir
en tres grupos.

El grupo A comprende monómeros que, en forma polimeri-
25 zada, dan materiales termoplásticos con altas temperaturas de
transición de cristal. El grupo B comprende monómeros contien-
do grupos nitrilo, que se emplean para mejorar la resistencia a
los disolventes o la impermeabilidad de los materiales sintéti-
cos. El grupo C comprende un número de monómeros conocidos, que
30 se copolimerizan para la modificación de los materiales termo-

plásticos.

Ejemplos de los monómeros del grupo A son estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo.

El grupo B de monómeros comprende acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -cloroacrilonitrilo, ácido α -cianoacrílico y sus ésteres de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol, ácido etilidencianoacético y ésteres de alquilo del mismo con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol, ácido α -cianosórbico y los ésteres de alquilo del mismo con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol, dinitrilos de ácido metilenmalónico y los dinitrilos de ácido etiliden-malónico, dinitrilos de ácido maléico y dinitrilos de ácido fumárico. Tienen preferencia los acrilonitrilos y metacrilonitrilos.

El grupo de monómeros C comprende los ésteres de alquilo, de cicloalquilo, de fenilo y de bencilo del ácido acrílico y ácido metacrílico, especialmente los ésteres de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono en el componente alcohol, ácido (met)acrílico, amida del ácido (met)acrílico, N-alquil-(met)acrilamida con 1 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo, N-dialquil-(met)acrilamida con 1 a 8 átomos de carbono en los radicales alquilo, 2-isocianatoetil-(met)acrilato, 2-metoxietil-(met)acrilato, glicidil-(met)acrilato, ácido crotónico, amida del ácido crotónico, ácido cinámico, ésteres mono-C₁-C₁₀-alquilo y ésteres di-C₁-C₁₀-alquilo, así como también ésteres de monociclohexilo y diciticlohexilo, adicionalmenté ésteres de monobencilo y dibencilo de ácidos dicarboxílicos α, β -monocolefínicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, asimismo estos ácidos dicarboxílicos mismos, sus anhídridos, sus monoamidas y diamidas e imidas cíclicas; monocolefinas con 3 a 8 átomos de carbono, tales como propeno, isobutileno, diisobutileno; asimismo alcoholes α, β -

lo; estireno-acrilamida-metacrilato de metilo; estireno-metacrilamida-metacrilato de metilo; estireno-ácido metacrílico-metacrilato de metilo; estireno-anhídrido de ácido maléico-metacrilato de metilo; estireno-anhídrido de ácido maléico-acetato de vinilo; 5 estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maléico; estireno-acrilonitrilo-ácido metacrílico; estireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo; estireno-acrilonitrilo-acrilato de terc.butilo; estireno-metacrilonitrilo-anhídrido de ácido maléico; estireno-acrilonitrilo-imida N-ciclohexilmaléica; estireno-acrilonitrilo-semiéster de ácido maléico; 10 estireno-acrilonitrilo-semiéster de ácido fumárico; estireno-acrilonitrilo-diéster de ácido fumárico, siendo el componente alcohol del semiéster o diéster un alcohol monohídrico alifática con 1 a 8 átomos de carbono o ciclohexanol; estireno-acrilonitrilo-metilvinilcetona; estireno-acrilonitrilo-metacrilato de butilo; α -metilestireno-metacrilonitrilo-metacrilato de metilo; 15 estireno-acrilonitrilo-acetato de vinilo; estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; estireno-metacrilonitrilo-metacrilato de butilo; estireno-acrilonitrilo-metacrilonitrilo y un ácido metacrílico o éster alquílico de ácido acrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol; 20 estireno-acrilonitrilo-acetato de vinilo-anhídrido del ácido maléico; α -metilestireno-acrilonitrilo-anhídrido del ácido maléico-estireno; y estireno-acrilonitrilo-alcohol alílico.

En el contexto de la invención, la expresión "bajo 25 condiciones estacionarias" significa que las concentraciones de todos los reactantes, excepto la concentración del iniciador controlada, y con ello la composición de los productos formados, se mantiene sustancialmente constante a través de toda la duración del proceso de polimerización. Además, los parámetros de la 30 reacción, tales como las composiciones de los monómeros residuales, las viscosidades de las mezclas de polimerización, las tem-

peraturas, las concentraciones de iniciador y las conversiones se mantienen sustancialmente constantes como una función del tiempo. El polímero formado y los monómeros residuales se retiran de las zonas de reacción en la misma proporción, en la que se introducen los monómeros de partida.

Quando la polimerización se efectúa bajo condiciones estacionarias, las composiciones diferenciales e integrales de los polímeros son las mismas y la proporción entre la composición polímera y la composición de monómero residual obtenida está regulada por la conversión. En el contexto de la invención, la composición diferencial es la composición de aquel polímero que se forma en un cierto momento, mientras la composición integral es la composición en bruto del polímero, que se forma dentro de un cierto período.

Se dice que una mezcla es "ideal" cuando el tiempo de mezclado asciende a 1/10 del tiempo de residencia medio o menos. Esta condición ha de ser satisfecha en el procedimiento según la presente invención. En el procedimiento de la invención el tiempo de residencia medio puede ascender a entre 10 y 240 minutos, preferentemente entre 20 y 120 minutos, mientras los tiempos de mezcla ascienden entre 5 y 120 segundos, preferentemente entre 5 y 30 segundos.

La etapa del procedimiento se efectúa a presiones de 1 a 20 bar bajo retro-mezcla, preferentemente a presión atmosférica. Las temperaturas de polimerización ascienden a 60°C hasta 150°C. Para reducir el peso molecular se pueden emplear, además, agentes interruptores de cadena o agentes de transferencia, tales como n- o terc.dodecilmercaptano, tioglicol, tioglicerina, ciclohexeno, alcohol alílico, carbinol metilvinílico, tetracloruro de carbono, en cantidades de 0,1 hasta 2 % en peso, referido

al monómero. El producto de reacción se extrae del reactor en la misma proporción en que se alimenta mezcla de partida fresca.

Para efectuar el procedimiento de la invención, se pueden disponer varios reactores uno detrás del otro.

5 El producto de reacción, que sale del reactor de polimerización, que a 100°C hasta 250°C tiene una viscosidad de 10 a 10.000 Poise, medido en el viscosímetro rotativo, se puede liberar de los monómeros residuales. Para ello se puede evaporar el jarabe en otros aparatos bien bajo presión más reducida o
10 liberar de los componentes volátiles mediante soplado de un gas inerte. La evaporación bajo presión reducida se efectúa mediante evaporación por destensión, evaporación en tornillo sinfín, evaporación en capa delgada, evaporación en películas descendentes, secado por pulverización, etc. Tales procedimientos se describen
15 por R. Erdmenger en "Maschinenmarkt", volumen 80 (1974), nº 1, página 1 y nº 10, página 148.

La concentración mediante un gas inerte se efectúa en los así llamados evaporadores de serpentín. Para ello se impulsa el jarabe de polímero caliente junto con un gas inerte, nitrógeno,
20 dióxido de carbono o vapor de agua a través de un tubo en espiral largo, calentado, donde debido a la turbulencia el material es mezclado íntimamente en la superficie del tubo. El contenido en componentes volátiles deberá encontrarse, después del proceso de evaporación, por debajo de 0,5 % en peso. La resina
25 se puede enfriar mediante procedimientos usuales, tales como, por ejemplo, extrusionado, enfriado brusco con agua fría, enfriamiento sobre bandas o cilindros exprimidores. Esta se granula a continuación y se envasa.

Para reducir la viscosidad se pueden arrastrar a través de todo el proceso también aditivos inertes, tales como
30

agentes niveladores, estearatos, ceras, líquidos reductores de la viscosidad, tales como etilbenceno, tolueno, benceno o terc.-butanol, que se pueden emplear en cantidades de un 0,1 a 30 % en peso, calculado sobre la totalidad del monómero, y eventualmente
5 mente separar. También se pueden agregar estabilizadores, tales como terc.butilfenoles, hidroquinon-monometiléteres en cantidades de 10 - 1000 ppm.

Para el control del rendimiento constante en la etapa de polimerización se pueden emplear, por ejemplo, el peso específico del jarabe del polímero o la viscosidad, mientras las
10 concentraciones de monómeros se pueden controlar mediante métodos conocidos de cromatografía por gas y/o espectroscopia. En todos los casos, el reactor de polimerización está dotado de elementos agitadores mezcladores y está revestido y/o dotado de
15 serpentines exteriores. En principio, entran en consideración casi todos los órganos agitadores técnicamente conocidos, tales como agitadores de paletas, agitadores de ancla, agitadores de impulsores, agitadores de barras cruzadas, agitadores de rejillas, agitadores de espirales, rodillos amasadores, paletas amasadoras o cilindros de amasamiento. Para obtener una buena mezcla longitudinal deberá ser la proporción entre longitud y anchura del reactor preferentemente entre 1 : 1 y 1 : 6. El envolvente del recipiente de reacción es fluído por un medio intercambiador de calor. Se puede mantener un flujo constante mediante
20 bombas de engranaje o de émbolo. El agente transmisor del calor, tal como el agua, en la mayoría de los casos, sin embargo, aceites a base de silicona, parafina, aceite mineral o difenilo, pasa además en circuito un intercambiador de calor para ser allí calentado o enfriado. Con los reguladores eléctricos o
25 neumáticos hoy día comercializados se puede mantener constante
30

la temperatura del agente transmisor del calor. Como lugar de medición de la temperatura se selecciona directamente la entrada del aceite en el envoltente del reactor. El regulador acciona, según las variaciones del valor nominal, según la velocidad con la que la temperatura se aproxima o se separa del valor nominal y según el tiempo de la variación del valor nominal (estructura PID del regulador) un miembro de graduación para enfriar o calentar el aceite. El enfriamiento o bien el calentamiento del aceite se efectúa a través de intercambiadores de calor, que o bien están calentados con vapor, con agua caliente o eléctricamente, o enfriados con agua fría o salmuera. El miembro de graduación puede ser una válvula o un interruptor de tiristor. Durante el proceso de polimerización, esto es, en servicio continuo, se mide la temperatura interior en el material de reacción mezclado y se compara con una diferencia de temperatura previamente seleccionada ΔT con la temperatura del envoltente de aceite. La medición se puede efectuar a través de una señal eléctrica, por ejemplo, a través de un palpador de resistencia o un termo-elemento o por variación en volumen en un capilar llenado con mercurio o un líquido de fuerte expansión o bien gas. A un regulador se le transmite el cometido de mantener una diferencia de temperatura previamente dada entre el material de reacción y la temperatura del envoltente de aceite (ΔT). Entran en consideración reguladores neumáticos y electrónicos. Se da preferencia a los reguladores electrónicos, así llamados computadores de miniprosesos. El computador puede funcionar como cualquier computador análogo o hasta como computador digital. Los computadores digitales, así llamados DDC (control digital directo) son de especial interés para esta función de control de la temperatura. El computador efectúa la función de la comparación con la diferencia de temperatura previamente de-

terminada y decide sobre las medidas a tomar para mantener la diferencia. Este da su orden, preferentemente en forma digital, a un miembro graduador, que actúa directamente sobre el flujo cuantitativo del iniciador como función del tiempo. El iniciador se dosifica aquí mediante una bomba regulable. Se han acreditado aquí las bombas de émbolo o de membrana. La regulación se efectúa eléctricamente mediante cambio de la frecuencia de la bomba o de la embolada. El elemento de control recibe su orden de la unidad DDC y traduce la orden en un cambio de la frecuencia o de la embolada. Aparatos de este tipo están comercialmente disponibles.

En la técnica de regulación es frecuentemente usual dividir un caudal cuantitativo regulado en una carga básica constante y una carga de regulación variable. Por lo tanto, en nuestro caso, también se puede transformar el flujo cuantitativo de iniciador, que se descompone en radicales y que se necesita para la reacción, en una carga de base constante, que se dosifica a una alimentación constante mediante otra bomba, y en una carga de control que se calibra mediante una alimentación variable mediante una bomba controlada. En el procedimiento según la invención deberá dosificarse como mínimo un 10 % - 70 % de la cantidad de iniciador necesaria para la transformación a través de la bomba regulada. Preferentemente se alimentan como mínimo un 30 % del iniciador en forma regulada y como máximo un 70 % del iniciador en forma sin regular a la corriente constante. El iniciador se presenta convenientemente en forma líquida. Pero también se puede dosificar como suspensión en un medio líquido inerte, tal como, por ejemplo, dinitrilo de ácido azodiisobutírico en etilbenceno. Preferentemente se trabaja, sin embargo, con iniciadores disueltos o líquidos. Disolventes inertes pueden ser benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, metanol,

etanol, alcohol terc.butílico, cloruro metilénico, éster de ácido ftálico o fracciones de hidrocarburos de alto punto de ebullición. Iniciadores adecuados son aquéllos que ya se descomponen apreciablemente a temperaturas inferiores a 100°C: perpivalato 5 terc.butílico, perisobutirato terc.butílico, peroctoato terc.butílico, peróxido benzoílico y peróxido mono-cloro- o diclorobenzoílico, peróxido lauroílico, hidroperóxido de ciclohexanona, percarbonatos, tales como peroxidicarbonato diisopropílico, peroxidicarbonato ciclohexílico, peróxidos sulfonílicos, 10 tales como peróxido acetyl-ciclohexilsulfonílico, peróxido acetylisopropilsulfonílico y también compuestos de nitrógeno tales como azodiisobutirodinitrilo.

Las cantidades de iniciador necesarias para lograr una conversión de 10 moles-% a 70 moles-% a 60°C hasta 150°C 15 asciende entre un 0,05 y 1,0 % en peso, calculado sobre la totalidad del monómero. La diferencia de temperatura ΔT en grados centígrados entre la temperatura de la mezcla de reacción y la temperatura del medio de enfriamiento o de calentamiento asciende entre 0 y 100°C, dependiendo de la entalpía de la reacción, 20 la temperatura de polimerización y la transformación necesaria. La diferencia a mantener está, por lo tanto, gobernada por la temperatura de los monómeros, que fluyen en frío o caliente y su calor específico. El balance térmico se ha de establecer antes de fijar la diferencia de temperatura. En el balance térmico 25 entran las siguientes cantidades de calor por unidad de tiempo:

- 1) El calor de la reacción de polimerización, calculado sobre la conversión deseada;
- 2) el calor necesario para calentar los monómeros, que fluyen en frío;
- 30 3) las pérdidas de calor por el aparato por radiación, conducción y convección;

4) el calor alimentado por la energía de agitación. El balance debe estar equilibrado. Los datos y métodos necesarios para establecer el balance térmico son conocidos por los expertos y se describen, por ejemplo, también en el VDI Heat Atlas, 2. edición, VDI Publishing Company GmbH, Düsseldorf, Alemania, (1974).

5) la cantidad de calor evacuada o alimentada a través del envolvente, que es una función del coeficiente de transición térmica, de la superficie de transición térmica y de la diferencia de temperatura entre la pared interior y exterior del reactor.

La magnitud deseada, la diferencia de temperatura ΔT , está contenida en el punto 5).

En la polimerización de monómeros con una alta entalpía de reacción por kg, tal como, por ejemplo, acrilonitrilo o ácido acrílico, el calor ha de ser disipado generalmente a través del envolvente. Por lo tanto, la temperatura del envolvente de aceite es inferior a la temperatura de la mezcla de reacción. En la polimerización de los monómeros con entalpías de reacción medias por kg, tales como estireno, por ejemplo, el balance térmico se corrige generalmente hasta con pequeñas diferencias de temperatura, $\Delta T = 0$ a 10°C . En el caso de monómeros con una baja entalpía de reacción por kg, tal como ciclohexilmetacrilato, por ejemplo, calor se ha de aplicar al sistema a través del envolvente. En este caso, la temperatura del envolvente puede ser hasta 100°C superior a la temperatura de la mezcla de reacción.

El sistema de control automático se describe a continuación con referencia a los dibujos acompañantes en su aplicación al control de la polimerización de monómeros de importancia comercial.

Descripción del sistema de control automático

La referencia 1 indica el reactor de polimerización mezclador, operado continuamente, mezclador provisto de agitador. La referencia 2 indica el envolvente de aceite a través del cual se bombea el medio transmisor de calor por la bomba 3. La referencia 4 indica un punto de medición de la temperatura para el aceite entrante. La temperatura del aceite se ajusta en el intercambiador de calor 5 y un medio calentador-refrigerador (agua, agua caliente, vapor, salmuera, etc.) se alimenta al intercambiador de calor a través de la válvula de graduación 6. La referencia 7 indica un controlador de la temperatura de estructura PID, que actúa sobre la válvula de graduación 6. La temperatura de la mezcla de reacción se mide mediante el sensor de temperatura 8. La señal se convierte en un transductor 9 en una señal unitaria, por ejemplo, 0 - 20 mA, 0 a 10 voltios y se transmite al dispositivo DDC 10. La unidad DDC 10 da su orden en forma digital al elemento de control 11, que transforma la orden y ajusta el servomotor 12. La referencia 11 señala un controlador, por ejemplo, un sistema de control de tres puntos con las funciones "abierto", "parada" y "cerrado". El servomotor 12 actúa sobre la unidad de engranajes 13, que es accionada por el motor 14. El ajuste de la unidad de engranajes 13 altera la frecuencia de embolada de la bomba de pistón 15, que calibra el peróxido 16 en la corriente de monómero continua 17. El jarabe de polímero abandona el reactor mezclador a través de la válvula 18 y una unidad de descarga 19.

Ejemplos

Para los ensayos se empleó un reactor de tanque de 45 litros de capacidad con agitador de ancla y baffles. El reactor se opera bajo presión normal y comunica con la atmósfera a tra-

vés de un condensador de reflujo. Para iniciar el proceso, el reactor se llena con monómero caliente calentado mediante un intercambiador de calor. La bomba de descarga 19 está inicialmente parada. Un aceite de transmisión de calor comercial fluye a través del envolvente. Mediante el sensor de temperatura 4 y el sistema de control 7, 6 y 5, el aceite se lleva a una temperatura que es inferior o más elevada que la temperatura de polimerización deseada en la magnitud ΔT en grados centígrados. Al principio del proceso, el sistema de control 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 1 está cerrado. El computador digital 10 asegura que el material de reacción se lleva a la diferencia de temperatura prescrita con respecto a la temperatura del aceite mediante la alimentación de peróxido 15. En esta operación el computador tiene en consideración el tiempo de descomposición del iniciador y, por lo tanto, la dependencia como una función del tiempo de la concentración del radical, que, a su vez, determina la proporción de conversión. La proporción de conversión necesaria y, por lo tanto, la diferencia de temperatura prescrita se alcanza después de unos 10 minutos. Durante el proceso la temperatura del envolvente puede estar sometida a ligeras fluctuaciones, que son instantáneamente seguidas por el sistema de control 8 a 15. Una transformación constante se presenta aproximadamente después de unos 3 tiempos de residencia medios. Los datos de estos ensayos figuran a continuación:

Ensayo nº 1

	<u>Monómero</u>	<u>Estireno</u>
5	Inhibidor, % en peso, calculado sobre el monómero	0,1 di-terc.butil-p-cresol
	Dosificación, kg/hora	100 kg
	Temperatura del monómero °C	23
10	Peróxido, carga básica % en peso, referido al monómero	0,1 terc.butil-perpivalato
15	Consumo de peróxido medio de la carga de regulación en % en peso, calculado sobre el monómero	0,045 terc.butil-perpivalato
	Auxiliares	ninguno
	Tiempo de residencia medio, mins.	22,6
20	Temperatura de polimerización media de la mezcla de reacción en °C	134
	Temperatura media del medio de calentamiento y enfriamiento en °C	120
25	$\Delta T^+)$ en °C después de x horas a partir del comienzo de la polimerización	x = 0,5; $\Delta T = -14,8$ x = 1 ; $\Delta T = -14,5$ x = 10 ; $\Delta T = -14,0$ x = 72 ; $\Delta T = -13,8$
30	Conversión U en % en peso después de x horas a partir del comienzo de la polimerización	x = 1 ; U = 36,5 x = 10 ; U = 37 x = 72 ; U = 37
	Caudal de flujo del medio de calentamiento y refrigeración en l/min.	30

$\dagger)\Delta T =$ diferencia entre la temperatura de polimerización media de la mezcla de reacción y la temperatura media del medio de calentamiento y enfriamiento $\pm 1^\circ\text{C}$.

<u>Ensayo nº 2</u>		
	Mezcla de monómero	22 % en peso de acrilonitrilo 78 % en peso de estireno
5	Inhibidor, % en peso, calculado sobre la mezcla de monómero	0,1 di-terc.butil-p-cresol
	Dosificación, kg/hora	100 kg
	Temperatura del monómero °C	15
10	Peróxido, carga básica % en peso, referido a la mezcla de monómeros	0,03 diisopropil-peroxi-dicarbonato
15	Consumo medio de peróxido de la carga de control en % en peso, calculado sobre la mezcla de monómero	0,09 diisopropil-peroxi-dicarbonato
	Auxiliares en % en peso, calculado sobre la mezcla de monómeros	0,05 terc.-dodecil-mercaptano
20	Tiempo de residencia medio, mins.	22,6
	Temperatura de polimerización media de la mezcla de reacción en °C	95
25	Temperatura media del medio de calentamiento y de enfriamiento en °C	45
	ΔT en °C después de x horas del comienzo de la polimerización	x = 0,5; $\Delta T = -50,0$ x = 1 ; $\Delta T = -50,3$ x = 10 ; $\Delta T = -50,1$
30	Conversión U en % en peso después de x horas del comienzo de la polimerización	x = 0,5; U = 35,0 x = 1,0; U = 36,0 x = 10 ; U = 36,5
	Caudal de flujo del medio de calentamiento y de enfriamiento en l/min	30

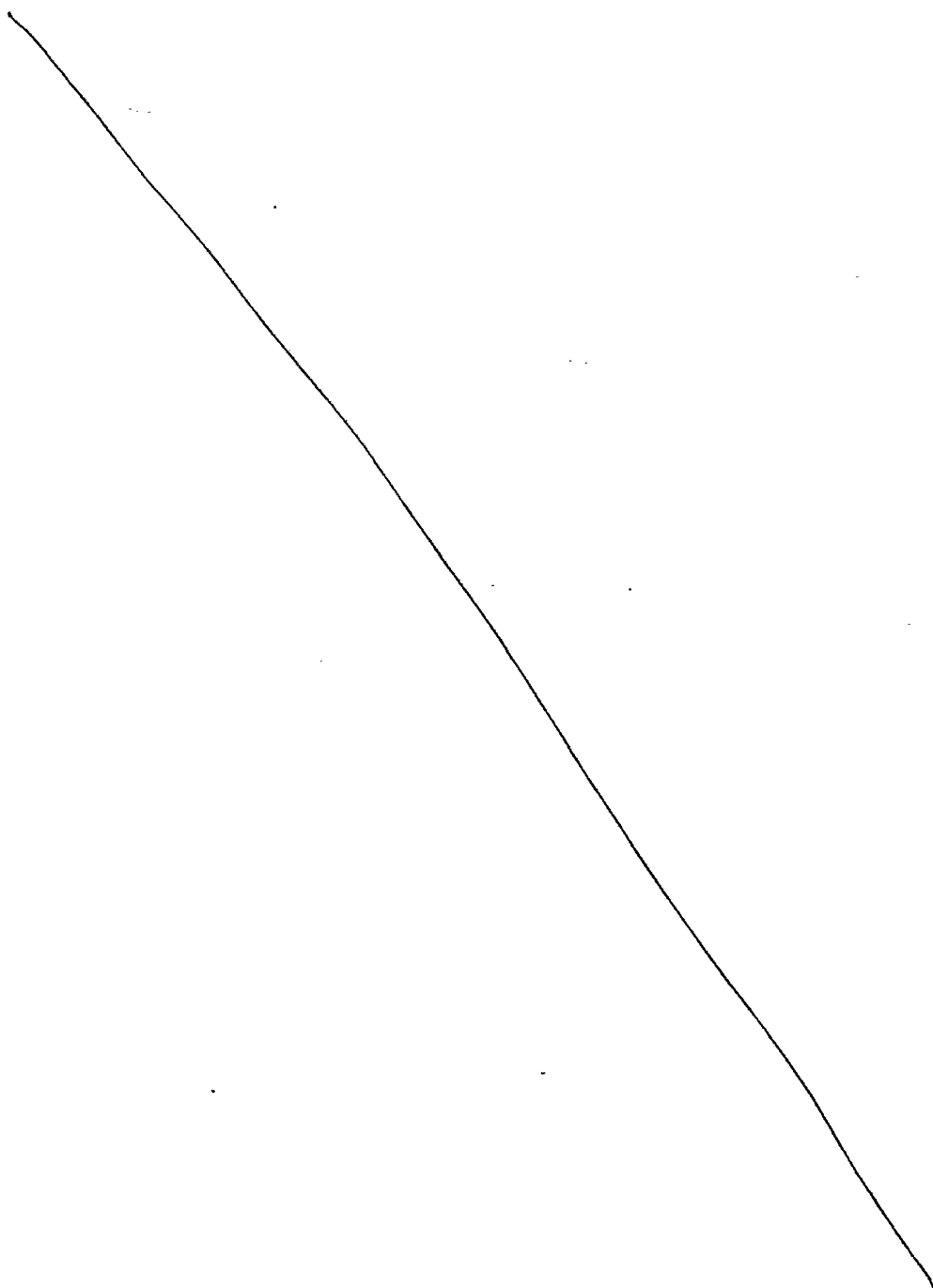
Ensayo nº 3

	Mezcla de monómero	13 % en peso de ácido acrílico 34 % en peso de acrilato de butilo 53 % en peso de estireno
5	Inhibidor; % en peso, calculado sobre la mezcla de monómero	0,1 di-terc.butil-p-cresol
	Dosificación, kg/hora	100
10	Temperatura del monómero °C	23
	Peróxido, carga básica % en peso, referido a la mezcla de monómeros	0,1 terc.butil-perpivalato
15	Consumo medio de peróxido de la carga de control en % en peso, calculado sobre la mezcla de monómero	0,04 terc.butil-perpivalato
20	Auxiliares en % en peso, calculado sobre la mezcla de monómeros	1,0 isobutanol
	Tiempo de residencia medio, mins.	22,6
25	Temperatura de polimerización media de la mezcla de reacción en °C	128
	Temperatura media del medio de calentamiento y de enfriamiento en °C	128
30	ΔT en °C después de x horas del comienzo de la polimerización	x = 0,5; $\Delta T = 0$ x = 1 ; $\Delta T = +0,5$ x = 10 ; $\Delta T = +0,5$ x = 72 ; $\Delta T = -0,3$
	Conversión U en % en peso después de x horas del comienzo de la polimerización	x = 1 ; U = 34,5 x = 10 ; U = 36,0 x = 72 ; U = 35,0
	Caudal de flujo del medio de calentamiento y de enfriamiento en l/min	30

<u>Ensayo nº 4</u>	
	Monómero Ciclohexil-metacrilato
5	Inhibidor, % en peso, calculado sobre la mezcla de monómero 0,1 di-terc.butil-p-cresol
	Dosificación, kg/hora 100
	Temperatura del monómero °C 22
10	Peróxido, carga básica % en peso, referido a la mezcla de monómeros 0,05 terc.butil-perpivalato
	Consumo medio de peróxido de la carga de control en % en peso, calculado sobre la mezcla de monómero 0,04 terc.butil-perpivalato
15	Auxiliares en % en peso, calculado sobre la mezcla de monómeros 0,3 terc.-dodecil-mercaptano
	Tiempo de residencia medio, mins. 22,6
20	Temperatura de polimerización media de la mezcla de reacción en °C 130
	Temperatura media del medio de calentamiento y de enfriamiento en °C 180
25	ΔT en °C después de x horas del comienzo de la polimerización x = 0,5; $\Delta T = +51$ x = 1 ; $\Delta T = +50$ x = 10 ; $\Delta T = +50$
30	Conversión U en % en peso después de x horas del comienzo de la polimerización x = 1; U = 48 x = 10; U = 47
	Caudal de flujo del medio de calentamiento y de enfriamiento en l/min 30

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

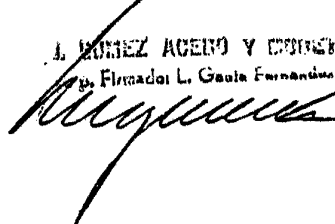
1.- Procedimiento para el control de procesos continuos de polimerización de masas, que comprende polimerizar como mínimo un monómero α, β -monoolefínicamente insaturado bajo condiciones estacionarias en como mínimo un reactor de tanque llenado en forma continua, agitado con mezclador ideal, con un tiempo de residencia medio de 10 minutos a 240 minutos, a una temperatura en la zona de 60°C a 150°C, con una conversión de 10 a 70 moles-% y en presencia de un iniciador de la polimerización, que se descompone en radicales, caracterizado porque durante la polimerización mediante adición regulada del iniciador se mantiene una diferencia de temperatura, que oscila como máximo en $\pm 1^\circ\text{C}$ entre la temperatura media de la mezcla de reacción en el reactor de tanque y la temperatura media del medio de calentamiento o bien de enfriamiento, que fluye el dispositivo de calentamiento o bien de enfriamiento del reactor de tanque en cantidades constantes con respecto al tiempo, empleándose como magnitud de entrada del circuito de regulación la mencionada diferencia de temperatura y como magnitud de salida el flujo de caudal del iniciador.

2.- Procedimiento para el control de procesos continuos de polimerización de masas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 MAR. 1977
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. LÓPEZ AGERO Y COMPA
Firmado: L. Guala Fernández



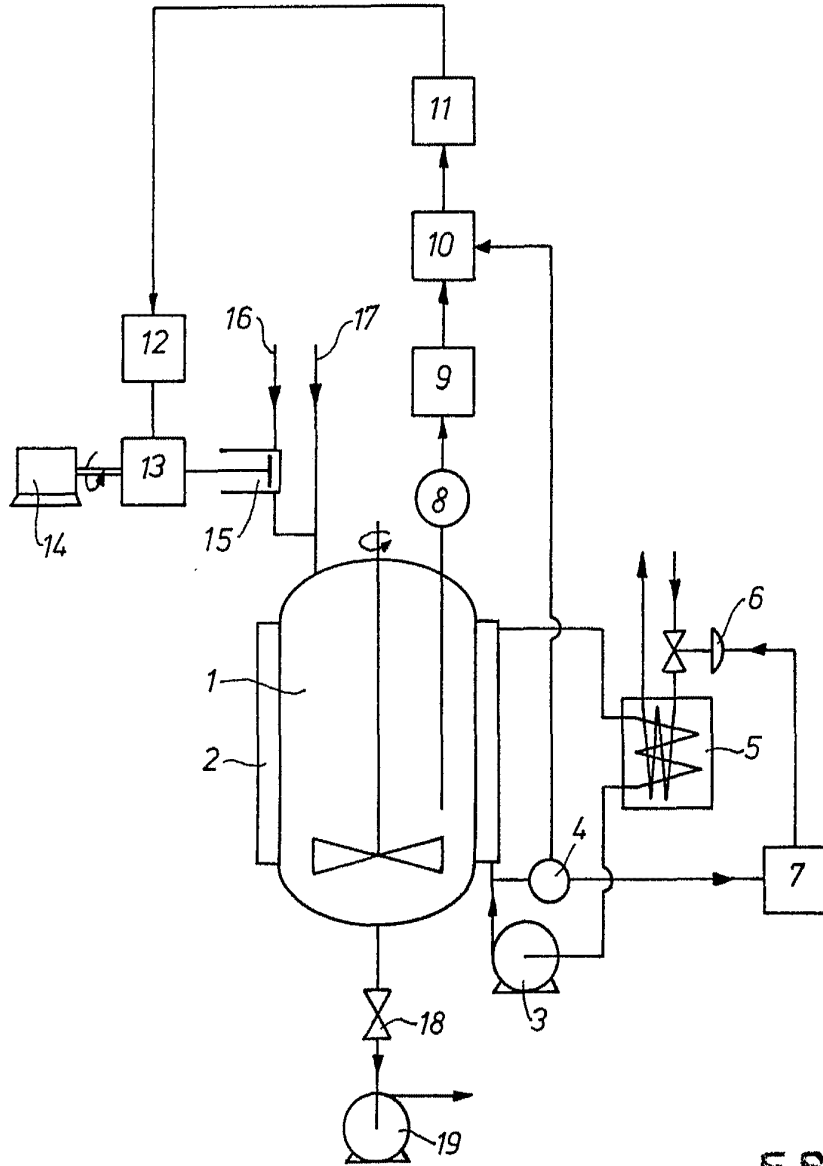


FIG. 1

ESCALA
VARIABLE

Madrid 9 MAR 1912
L. GOMEZ ACEBO Y CA
p. p. Firmador L. Gaita Fernández