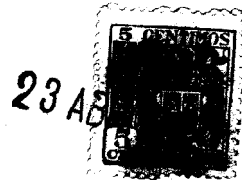


no/

Caso
Baker-Grisdale 6-6.

203357

203357



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

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED - de nacionalidad
norteamericana - domiciliada en NEW YORK (E.U.) 195 Broadway,

por:

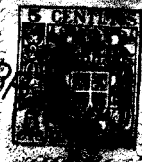
" Procedimiento para la obtención de cuerpos de carbono
deshidrogenados "

====:OOO:=====

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

Esta invención se refiere a métodos para la obtención por vía térmica de productos deshidrogenados a partir de determinados hidrocarburos de peso molecular rela-

23 AB



tivamente elevado y altamente ramificados o con gran número de cadenas transversales.

5 Estos hidrocarburos de los cuales podemos tomar como ejemplo el divinil-benceno polimerizado, pueden ser moldeados en cualquier forma física deseada, por ejemplo por polimerización de materiales de menor peso molecular y se someten luego a la acción de temperaturas elevadas en las cuales se verifica la deshidrogenación del hidrocarburo sin destruir su forma física. Limitando la temperatura a la que se calienta el hidrocarburo, o el tiempo durante el cual es calentado y regulando en esta forma el grado de deshidrogenación, pueden obtenerse una gran diversidad de productos de deshidrogenación dotados de útiles y provechosas propiedades. Junto con la deshidrogenación es necesario que se produzca una nueva disposición de la red de átomos de carbono que forman la base de las moléculas del hidrocarburo, pero el grado de deshidrogenación constituye una medida para esta nueva disposición.

10

15

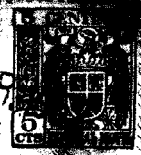
Los productos obtenidos varían desde sustancias ligeramente deshidrogenadas no conductoras, que contienen por ejemplo 6 por ciento en peso aproximadamente de hidrógeno y se producen calentando a unos 250° C. y que en forma de película son útiles como filtros ópticos, pasando por productos más deshidrogenados que presentan una conductividad eléctrica creciente y están dotados de fotoconductibilidad y que pueden utilizarse como contadores de radiación, hasta llegar a los materiales carbonosos completamente deshidrogenados que se obtienen por calentamiento a temperaturas entre 850° C. y unos 1300° C. o más y que son susceptibles de variados usos tal como se dirá más adelante.

20

25

30

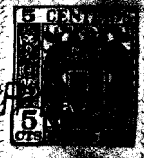
23 ABR



De estos productos los que son susceptibles de las más amplias aplicaciones son los que han sido altamente deshidrogenados, que no contienen, por ejemplo, más de 1 por ciento de hidrógeno y preferiblemente no más de 0,5 por ciento del mismo. Estos productos constituyen sustancias 5 negras, brillantes, duras, de gran cohesión que presentan una resistencia eléctrica a 25° C. que varía entre unos 10⁵ ohmios-centímetro para las que contienen aproximadamente 1 por ciento de hidrógeno y unos 10⁻² ohmios-centímetro 10 para las que contienen 0,02 por ciento de hidrógeno o menos. Esta invención será descrita detalladamente en primer lugar en relación a la obtención de las sustancias altamente deshidrogenadas y especialmente de los cuerpos moldeados constituidos por estas sustancias.

15 Se ha propuesto ya la obtención de cuerpos moldeados de carbono, de una sola pieza y sin empleo de aglutinantes, formando cuerpos moldeados de materiales originados polimerizados, naturales o sintéticos, como la celulosa regenerada, resinas fenólicas o resinas de poliésteres, y calentando estos cuerpos en atmósferas no oxidantes 20 a temperaturas a las cuales se desprende todo el hidrógeno y oxígeno de modo que queda un cuerpo de carbón. Se ha propuesto también tratar en igual forma los residuos de la destilación del alquitrán de hulla.

25 La obtención de carbono en forma coherente previamente determinada a partir de hidrocarburos de composición conocida y regulada, ha estado limitada hasta ahora a la pirolisis de hidrocarburos gaseosos o volátiles en su fase gaseosa y a la sedimentación de una película de carbono sobre una superficie refractaria como consecuencia de 30 esta pirolisis. Si bien, de esta manera se obtiene un car-

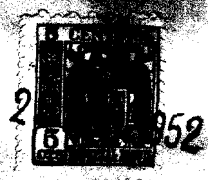


5 bono lustroso, duro y coherente, no es posible por este sistema la obtención de otras formas que no sean los revestimientos peliculares y además la sedimentación e depósito uniforme de películas puede conseguirse solo sobre superficies de forma relativamente sencilla cuyas porciones sean fácilmente asequibles en el proceso pirolítico de la fase gaseosa.

10 Como se ha dicho antes, por medio del procedimiento objeto de esta patente, los materiales esencialmente carbonosos de esta invención se producen por pirolisis, in situ, de hidrocarburos o sustancias productoras de hidrocarburos no volátiles, de estructura definida y conocida. Por medio de la pirolisis in situ es posible obtener el carbono bajo la forma de cuerpos unitarios, fuertes y coherentes en una gran variedad de formas previamente determinadas y sin empleo de aglutinantes. Por 15 este procedimiento es posible no solo obtener cuerpos de carbono en diversas formas sino que se obtienen formas o tipos de carbono dotados de propiedades únicas distintas de las propiedades de los carbonos hasta ahora mencionados. 20

25 Cuando los hidrocarburos ramificados de alto peso molecular especialmente los hidrocarburos polimeros con cadenas transversales se someten directamente a la pirolisis calentándolos en una atmósfera no oxidante, es preciso observar determinadas condiciones o de lo contrario todo o casi todo el material utilizado se pierde por volatilización de los productos de descomposición. La primera condición que debe observarse consiste en el empleo de un hidrocarburo que posea un grado suficiente de uniones o cadenas transversales en su estructura molecu- 30

203357



lar. Si este grado de cadenas transversales es suficientemente elevado, como sucede en el trivinil-benceno polimerizado, puede obtenerse un buen rendimiento en carbono, por ejemplo de un 60 por ciento sobre el peso del polímero empleado, por pirolisis directa sin necesidad de ningún otro tratamiento previo.

Sin embargo, en la mayor parte de casos las cadenas o uniones transversales presentes son en número menor que el minimum necesario para conseguir, sin otro tratamiento, un rendimiento elevado. Sometiendo, por ejemplo, a la pirolisis polimeros del divinil-benceno, calentándolos en atmósfera no oxidante, solo queda como carbono el 6 o 7 por ciento del material empleado. Si se someten a la pirolisis, en estas condiciones, cuerpos moldeados de dicho material estos pueden conservar su forma, pero se ha observado que desaparece todo el cuerpo a excepción de una ligera capa superficial, dejando una caparazón de carbono vacía.

Aun cuando los productos huecos obtenidos por una pirolisis en estas condiciones pueden ser útiles para determinados fines, se desea más a menudo obtener cuerpos de carbono de mayor consistencia. Esto se consigue sometiendo al cuerpo formado por el hidrocarburo a un tratamiento antes de proceder a la pirolisis. Este tratamiento tiene por objeto inhibir o retardar la pérdida de carbono por formación de hidrocarburos volátiles durante la pirolisis. La formación de hidrocarburos volátiles resulta de la ruptura de las uniones carbono con carbono, o despolimerización, en el hidrocarburo al contrario de la ruptura de las uniones carbono con hidrógeno de la que deriva la deshidrogenación. Por consiguiente el objeto de dicho tratamiento previo, antes de la pirolisis, tiene por objeto retardar la ruptura de

203357²³A



uniones carbono con carbono, permitiendo la ruptura de las uniones carbono con hidrógeno.

5 Si el hidrocarburo se somete a la pirolisis después de este tratamiento previo la reacción predominante es de deshidrogenación (con una nueva disposición de los átomos de carbono para compensar la no saturación resultante) de modo que finalmente queda una buena parte del esqueleto original de carbono del hidrocarburo, habiéndose separado todo o casi todo el hidrógeno. Gracias a
10 dicho tratamiento previo, pueden obtenerse rendimientos en carbono de 50 por ciento o más sobre el peso del hidrocarburo empleado, partiendo de polímeros que sin dicho tratamiento solo dan un rendimiento de 6 a 7 por ciento. La máxima mejoría en el rendimiento, por efecto de este tratamiento, se consigue con aquellos polímeros que dan los
15 rendimientos mínimos sin dicho tratamiento, pero de todos modos con todos los polímeros se consigue alguna mejoría.

Un material hidrocarburado con una presión intrínseca de vapor no mayor de 10^{-4} centímetros de mercurio a 300° C. puede ser sometido a la pirolisis, inicialmente o después de sometido al tratamiento previo tal como se ha dicho, para obtener un elevado rendimiento de cuerpos esencialmente carbonosos conforme esta invención. Como ya se ha dicho, los hidrocarburos que pueden someterse satisfactoriamente a la pirolisis, ya sea con tratamiento
25 previo o no, deben poseer inicialmente no solo un peso molecular elevado sino también un esqueleto de carbono muy ramificado o con muchas uniones o cadenas transversales presentando una estructura retiforme. Las más útiles de estas sustancias son los hidrocarburos polímeros con un
30 número relativamente elevado de cadenas transversales.



El efecto de extensas cadenas transversales re-
tardando las pérdidas de fragmentos de hidrocarburo debi-
das a la ruptura de uniones carbono con carbono durante la
pirolisis, parece ser doble en vista de lo que podría su-
ponerse razonable en el mecanismo de la pirolisis. En efec-
5 to puede admitirse que durante la pirolisis la ruptura de
uniones carbono con carbono o despolimerización se produce
simultáneamente con la ruptura de uniones carbono con hidró-
geno o deshidrogenación. Esta última produce una no satura-
10 ción que tiende a producir una nueva polimerización o nue-
vas uniones transversales al mismo tiempo que se produce
la despolimerización debida a la ruptura de uniones car-
bono con carbono. Así la configuración del polimero con
uniones transversales, que proporciona solamente una serie
15 de uniones de las diversas porciones de la molécula del po-
limero al resto de la molécula, tiende a mantener estas por-
ciones en la molécula incluso después de la ruptura de una
o más uniones, hasta que por la deshidrogenación se han
producido nuevas uniones.

20 Las uniones o cadenas transversales parecen no
solamente reducir el desprendimiento de fragmentos de mo-
lécula al producirse la ruptura de uniones carbono con car-
bono sino también retardar la misma ruptura de uniones car-
bono con carbono. Dada la energía de unión (unas 59 calo-
25 rias-kilogramo por mol. para la unión carbono con carbono
y unas 87 calorías-kilogramo para la unión carbono con hi-
drógeno) es evidente que la ruptura de las uniones no es
resultado de la simple disociación térmica a las tempera-
turas a que tiene lugar la pirolisis. Por tanto, la ruptura
30 parece ser el resultado de una reacción en la cadena de un
radical libre. En la red de un polimero con uniones o ca-



203357

denas transversales los puntos de la red tienen aparentemente a inhibir la propagación de la reacción despolimerizante de la cadena.

5 Sin embargo, como antes se ha dicho, la simple existencia de una estructura muy ramificada con cadenas transversales en un hidrocarburo polimero no es necesariamente suficiente para impedir una pérdida excesiva de material debida a la despolimerización durante la pirolisis. Para conseguir un elevado rendimiento en carbono es preciso con la mayor parte de polimeros someter el material con cadenas transversales a un tratamiento del cual resulta una mayor inhibición de la reacción despolimerizante de la cadena, por lo menos durante las fases iniciales de la pirolisis antes de que una extensa deshidrogenación haya
10 unido seguramente la mayor parte de átomos de carbono a la masa sometida a la pirolisis.
15

Este tratamiento para inhibir la despolimerización comprende la introducción de agrupaciones atómicas moleculares o submoleculares capaces de inhibir la propagación de las reacciones de la cadena de radical libre del tipo que parece asociado a la despolimerización. La introducción de dichos grupos se efectúa más fácil y efectivamente calentando al aire o en atmósfera que contenga oxígeno el hidrocarburo con cadenas transversales. No es
20 completamente conocida la naturaleza del cambio que tiene lugar en las moléculas del hidrocarburo y que es responsable de la inhibición de la despolimerización durante la pirolisis subsiguiente. Esta inhibición parece ser el resultado de la adición de oxígeno a la molécula. La evidencia indica que el responsable es más bien el oxígeno añadido a las cadenas o grupos laterales más bien que un sistema de uniones en la estructura de la red. La cantidad
25
30



de oxígeno absorbida durante el calentamiento o coadura preliminar puede llegar hasta el 15% en peso del material resultante, si la coadura se prolonga durante un largo período.

5 Resultados análogos se obtienen calentando el cuerpo de hidrocarburo en una atmósfera de otros gases capaces de introducir grupos inhibitorios de la despolimerización, como amoníaco, óxido nítrico, hidrógeno sulfurado, anhídrido sulfuroso o metilamina. En lugar de formar indirectamente los grupos inhibitorios por calentamiento 10 en una atmósfera especial, estos grupos pueden ser introducidos directamente por adición de compuestos ya conocidos como inhibitorios de la despolimerización como el betanaftol, la leuco base de la 1,4 diamino antraquinona, 15 sulfuro de t-amilfenol benzaldehído y otros aldehídos aromáticos, fenil-beta-naftilamina, hidroquinona, antraquinona y otras quetonas aromáticas, t-butilcatecol y otros fenoles sustituidos, p-fenileno-diamina y sus derivados así como mercaptanes y los compuestos nitro y nitrosos. Es- 20 tos compuestos pueden ser añadidos en cantidades que oscilan entre 0,5 y 5 por ciento aproximadamente, por ejemplo dejando hinchar el cuerpo de hidrocarburo en soluciones de dichos compuestos en disolventes volátiles y dejando luego que los disolventes se evaporen.

25 Como ya hemos dicho la presencia de grupos inhibitorios es eficaz permitiendo la producción de un cuerpo moldeado, coherente y unitario, conteniendo un tanto por ciento relativamente elevado del carbono originariamente presente, únicamente cuando el hidrocarburo presenta 30 una estructura molecular adecuada con cadenas transversales. Las cadenas o uniones transversales del hidrocarburo



5 son adecuadas si el cuerpo de hidrocarburo, antes del tratamiento previo mencionado no se hincha más que hasta cinco veces su volumen original en un disolvente desprovisto prácticamente de calor de disolución, tal como el benceno y el tetracloruro de carbono. Preferiblemente las cadenas transversales son tales que el hinchamiento en estas condiciones sea menor a 1,25 veces el volumen inicial y los mejores resultados se obtienen cuando el hinchamiento es insignificante.

10 En algunos casos, de los que hablaremos más adelante, puede emplearse un hidrocarburo polimero capaz estructuralmente de polimerizarse en un estado tal de uniones transversales como el antes descrito pero que antes del tratamiento previo por calentamiento al aire o en un gas
15 conveniente no haya alcanzado todavía este grado de polimerización. Durante el tratamiento por coadura o calentamiento para incorporar los grupos inhibitorios de la despolimerización, la polimerización puede haber avanzado hasta el punto en el cual las uniones transversales son suficientes para permitir la obtención de un rendimiento elevado en la pirolisis subsiguiente. Así, tanto si todas las
20 uniones transversales se han alcanzado antes o después del tratamiento, el producto final posee en todo caso la necesaria combinación de cadenas transversales y grupos inhibitorios para permitir la deshidrogenación por pirolisis a fin de obtener un elevado rendimiento en carbono. En
25 todo caso el tratamiento previo por coadura hace al producto incapaz de sufrir un hinchamiento perceptible en un disolvente desprovisto prácticamente de calor de disolución.

30 Los hidrocarburos polimeros con el grado necesario de uniones transversales o capaces de alcanzarlo,

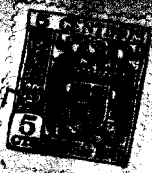


5 pueden proceder de distintos orígenes. El más directo consiste en la polimerización de un hidrocarburo monomero o una mezcla de hidrocarburos monomeros conteniendo uniones olefinicas o acetilénicas no saturadas y con una funcionalidad activa media suficientemente mayor de dos para permitir la formación necesaria de uniones transversales. Cada doble unión olefinica comunica una funcionalidad de 2 al monomero y cada triple unión acetilénica le comunica una funcionalidad de 4.

10 Así los monomeros como el divinil-benceno con una funcionalidad de 4, el trivinil-benceno con una funcionalidad de 6, el divinilnaftaleno con una funcionalidad de 4, el vinilacetileno con una funcionalidad de 6, el divinilacetileno con una funcionalidad de 8, el bis (para-
15 vinil-fenil) metano con una funcionalidad de 4 o el vinil-butadienilacetileno con una funcionalidad de 10, pueden ser polimerizados para proporcionar hidrocarburos polimeros con el grado necesario de uniones transversales para los fines de esta invención. De una manera análoga los
20 polimeros naturales no saturados de cadena corta como el licopeno o beta caroteno ($C_{40}H_{56}$) que contiene en su molécula once grupos conjugados de dobles uniones pueden ser sometidos a una nueva polimerización para producir materiales con gran número de cadenas transversales para ser
25 empleados en el procedimiento objeto de esta invención.

Pueden emplearse mezclas de estos materiales polimerizables de funcionalidad mayor de 2, entre sí o con hidrocarburos monomeros bifuncionales siempre que la funcionalidad media resultante sea mayor de 2 para permitir las necesarias cadenas transversales. Una funcionalidad media de 2,4 por lo menos es ya suficiente. La
30

23 Abr



203357

funcionalidad media de una mezcla de monomeros se calcula multiplicando la fracción de mol. de cada monomero en la mezcla por la funcionalidad del monomero y sumando los valores obtenidos para todos los monomeros.

5

Los hidrocarburos polimeros de cadena transversal más convenientes para el objeto de esta invención estan formados a partir de hidrocarburos polivinilicos aromaticos, como cualquiera de las formas isomeras del divinilbenceno, trivinilbenceno y divinilnaftaleno o sus homólogos conteniendo en el anillo o anillos aromaticos uno o más substituyentes alquilo especialmente substituyentes alquilo que comprendan hasta 6 átomos de carbono. De los hidrocarburos divinilicos aromaticos, es particularmente conveniente el divinilbenceno especialmente si esta copolimerizado con otros hidrocarburos monomeros polimerizables como el estireno, metilestireno, etilestireno, acetileno, estilbena, indeno, vinilnaftaleno o fluoreno.

10

15

20

25

30

Estos copolimeros contienen preferiblemente 20 por ciento por lo menos en peso de hidrocarburo divinilico aromatico. Cuando el monomero con el cual está copolimerizado es bifuncional este minimum de 20 por ciento es esencial para asegurar la producción de adecuadas uniones transversales. Cuando un hidrocarburo divinilico aromatico está copolimerizado con un monomero bifuncional, preferiblemente no más del 50 por ciento y mejor aún no más de 40 por ciento de la mezcla de ambos monomeros esta constituido por el compuesto bifuncional. Manteniendo un minimum de 20 por ciento de compuesto divinilico polifuncional en mezcla con un monomero bifuncional se mantiene una funcionalidad media, a base del peso de 2,4 por lo menos.

Se obtienen resultados especialmente convenientes

203357

23A



tes cuando el polimero está formado enteramente por un hidrocarburo monomero vinil aromático, especialmente vinilbenceno. Estos polimeros pueden estar formados, por ejemplo de divinil-benceno solo o en mezola con un monovinil-benceno como el estireno, metilestireno, etilestireno u otros vinilbencenos que presenten en el anillo bencenico uno o más substituyentes alkilicos especialmente los que contienen hasta 6 átomos de carbono. Una forma técnica de divinil-benceno que puede obtenerse del comercio, conteniendo aproximadamente 50 por ciento de isómero del divinil-benceno, aproximadamente 40 por ciento de viniletil-benceno y el resto dietil-benceno inerte, demostró ser muy apropiada para la obtención de hidrocarburos polimeros apropiados para ser sometidos al procedimiento de esta invención.

Como ya se ha dicho si el grado de cadenas transversales es suficiente, puedan obtenerse elevados rendimientos de carbono en la pirolisis de hidrocarburos polimeros que no han sido sometidos a ningún tratamiento previo inhibitorio de la despolimerización. Los polimeros formados a partir de materiales polimerizables conteniendo por lo menos 50 por ciento en peso de uno o más hidrocarburos monomeros con una funcionalidad de 6 por lo menos, entran en este caso. Este es especialmente cierto para aquellos polimeros formados a partir de monomeros con una estructura molecular constituida por grupos vinilicos unidos a un grupo residual hidrocarburo con una relación hidrógeno a carbón no mayor de 1. Los hidrocarburos aromáticos conteniendo por lo menos 3 substituyentes vinilicos, especialmente el trivinilbenceno constituyen los miembros más eficaces de este grupo.

Los copolimeros de monomeros con una funcionalidad

23A
6
CTS

203357

dad de 6 por lo menos, con hidrocarburos monomeros de baja funcionalidad, darán rendimientos de carbono decrecientes a media que aumente la proporción de monomeros de baja funcionalidad, si se someten a la pirolisis sin tratamiento previo. Sin embargo este tratamiento previo aumentará el rendimiento hasta los valores elevados antes indicados.

La polimerización de monomeros o mezclas de monomeros, puede efectuarse en la forma convencional con los monomeros originales o con el material parcialmente polimerizado, cuando está todavía plástico y moldeado a la forma deseada. Así la polimerización se efectúa convenientemente añadiendo 1 por ciento en peso de peróxido de benzoilo al material que debe ser polimerizado, calentándolo luego a una temperatura a la cual la polimerización tiene lugar con una velocidad práctica, por ejemplo temperaturas entre 60 y 150° C. La polimerización se continua ordinariamente hasta que se produce un polimero que como ya hemos dicho no se hinche más de cinco veces su volumen original en un disolvente desprovisto de calor de disolución.

Como ya es sabido la polimerización puede conseguirse con cantidades mayores o menores de peróxido de benzoilo comprendidas, por ejemplo, entre 0,5 y 4 por ciento. Otros catalizadores de la polimerización como hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, 1-hidroxi-ciclohexil-hidroperóxido-1, peróxido de laurilo, peróxido de estearilo u otros peróxidos acilicos pueden ser empleados en cantidades análogas a las empleadas de peróxido de benzoilo. Junto con el catalizador de polimerización pueden emplearse promotores como el naftenato de cobalto, naftenato de hierro, dimetil-anilina, mercaptan etilico, mercaptan butilico, mercaptan dodecilico o el azo-bisbutiro-nitrilo, en canti-

23 ABR. 1953

203357

dad conveniente por ejemplo entre 0,05 a 0,2 por ciento en peso del material polimerizable.

5 El moldeado del material que debe polimerizarse puede efectuarse de diferentes maneras. Una de las formas más corrientes del carbono finalmente obtenido es la de pequeñas esferas. Las formas esféricas de polimero, de las cuales pueden obtenerse las esferas de carbono pueden obtenerse por la llamada polimerización en perlas o cuentas. Especialmente convenientes para este procedimiento son el 10 divinil-benceno y trivinil-benceno solos o mezclados con otros monomeros polimerizables y principalmente en mezclas en las cuales los otros únicos materiales polimerizables son otros vinil-bencenos.

15 Para la formación de las esferas de polimero por este procedimiento el material que debe polimerizarse se mezcla, por agitación rápida con una masa de un líquido de suspensión no disolvente como el agua. Bajo la influencia de la agitación continuada el material que debe ser polimerizado se disgrega en globulos esféricos dispersos en el 20 líquido de suspensión. Se mantiene todo el sistema a la temperatura de polimerización hasta que se han producido esferas de polimero, rígidas y no pegajosas. La polimerización en suspensión puede continuarse hasta que se ha obtenido el grado deseado en la formación de uniones transversales como se ha dicho, o bien las esferas una vez se han 25 vuelto rígidas y no pegajosas pueden retirarse de la suspensión y ser luego calentadas para completar su polimerización.

30 La forma en la cual puede obtenerse por este método un rendimiento parcial de esferas de polimero de tamaños mezclados, es ya conocida.

203357

5 Hay un procedimiento por el cual puede obtenerse un elevado rendimiento en esferas comprendidas entre estrechos límites de tamaños. Conforme con este procedimiento una masa líquida del material que debe ser polimerizado y que contiene un catalizador de la polimerización se agita rápidamente en un agitador giratorio para obtener una suspensión en por lo menos cinco veces su volumen, y preferiblemente de diez a quince veces su volumen, de agua o de una solución acuosa de una sal inorgánica, cuyo pH

10 se mantiene a un valor comprendido entre 3 y 7 y en la cual se ha disuelto entre 0,25 y 5 por ciento de un agente estabilizador de la suspensión constituido por alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de 95 por ciento por lo menos y preferiblemente de 98 por ciento por lo menos, con una viscosidad intrínseca en solución acuosa

15 comprendida entre 0,3 y 0,9. La temperatura del sistema se mantiene entre unos 60 y 100° C., y preferiblemente entre 75 y 85° C. hasta que las esferas en suspensión se han polimerizado y son rígidas y no pegajosas.

20 En este procedimiento, un aumento en la velocidad de agitación y un aumento en la concentración de alcohol polivinílico en la suspensión acuosa, tienden a disminuir el tamaño de las partículas esféricas de polímero producidas. De una manera análoga el empleo de alcoholes polivinílicos de grados decrecientes de hidrólisis o de viscosidades intrínsecas crecientes tiende a

25 disminuir el tamaño de las esferas. Con alcoholes vinílicos cuyos grados de hidrólisis y cuyas viscosidades intrínsecas están comprendidos dentro de los límites indicados, puede obtenerse en gran rendimiento de esferas sueltas, la mayor parte de las cuales presentan un diámetro comprendido dentro de estrechos límites de varia-

30

5 ción y que por término medio oscilan entre 0,05 milímetros y 1,5 milímetros. Pueden obtenerse esferas mayores en menor cantidad, disminuyendo la agitación y con menores concentraciones de alcohol polivinílico, especialmente si se emplean alcoholes polivinílicos de bajo grado de viscosidad. Si se desea obtener esferas de menor diámetro, por ejemplo hasta de 0,005 milímetros, puede usarse un alcohol polivinílico de un grado bajo de hidrólisis por ejemplo de un 77 por ciento y de una elevada viscosidad intrínseca, de 1,0 por ejemplo.

10 Como ya hemos dicho las esferas obtenidas por este procedimiento pueden polimerizarse por completo al grado deseado de uniones transversales para proceder al subsiguiente tratamiento previo y pirolisis o bien pueden ser llevadas a este grado de polimerización calentándolas una vez retiradas de la suspensión. La fracción de material que se retira de la suspensión en forma de esferas aglomeradas, en vez de esferas individuales, puede ser tratado en igual forma para obtener esferas aglomeradas de carbono útiles para diversos objetos.

15 De una manera análoga pueden obtenerse por el procedimiento de esta invención, varillas o filamentos de carbono, formando primeramente varillas o filamentos de polímeros. La formación de estas varillas o filamentos de polímero puede efectuarse convenientemente introduciendo el monomero o mezcla de monomeros, conteniendo el necesario catalizador de polimerización, en un tubo capilar de vidrio de diámetro deseado y moviendo gradualmente el tubo en sentido longitudinal en una zona en la cual se mantenga la temperatura de polimerización de modo que el monomero se polimerice gradualmente de un extremo al otro del tubo.

23 AB-3



5

10

15

20

25

30

Este método de polimerización disminuye el resquebrajamiento por la gran disminución de volumen durante la polimerización. Una vez el polímero ha alcanzado el grado de unión transversales necesario, puede ser retirado del tubo, rompiendo el tubo o disolviéndolo o por otros medios. La varilla o filamento de polímero resultante puede ser convertido en carbono por el procedimiento objeto de esta invención. Este método de polimerización está también especialmente indicado para la obtención de polímeros a partir del trivinil-benceno o del divinil-benceno o mezclas de ambos o con otros materiales polimerizables especialmente monovinil-bencenos.

El procedimiento de esta invención puede aplicarse también a la formación de una película adherente de carbono sobre diversas superficies. Esto se consigue formando una película del hidrocarburo que debe ser sometido a la pirolisis y convirtiéndolo luego en carbono. La película puede formarse sobre la superficie de un material suficientemente estable y refractario para ser sometido a la temperatura necesaria para la pirolisis, por ejemplo, material cerámico, vidrios, cristales o metales con puntos de fusión prácticamente superiores a la temperatura de la pirolisis. Los revestimientos pueden aplicarse sobre varillas, alambres, esferas, tubos (tanto interna como exteriormente) u otras formas complejas que resulta difícil recubrir con una capa de carbono coherente por la pirolisis en fase gaseosa.

Las películas de hidrocarburos que deban ser convertidas en películas de carbono pueden depositarse en cualquier forma conveniente. Por ejemplo cualquiera de los hidrocarburos monómeros líquidos o mezclas de monómeros an-

203357



tes citadas, conteniendo un catalizador de polimerización pueden ser aplicadas sobre la superficie y ser luego mantenidas a la temperatura de polimerización hasta que se ha conseguido el grado requerido de uniones transversales. De igual manera el monomero o material parcialmente polimerizado que es todavía soluble puede ser disuelto en un disolvente volátil, la solución puede ser aplicada sobre la superficie y después de haberse evaporado el disolvente el monomero o material parcialmente polimerizado puede ser polimerizado luego hasta el grado deseado. Esta película de polimero puede ser sometida al tratamiento previo inhibitorio y ser luego sometida a la pirolisis.

En forma de película delgada, algunos monomeros o materiales parcialmente polimerizados tienden por sí mismos a la polimerización e introducción simultánea de grupos inhibitorios de la despolimerización, al ser calentados en contacto del aire. Esta conducta suministra uno de los métodos más convenientes para la obtención de películas de carbono según el procedimiento de esta invención. Especialmente apropiados para este modo de proceder son los monomeros o polimeros bajos del vinil-acetileno o compuestos análogos conteniendo grupos vinilo y grupos acetileno como el divinilacetileno o el vinil-butadienil-acetileno. El monomero o el material parcialmente polimerizado en estado soluble no de gel, puede ser disuelto en un disolvente volátil como la nafta y la solución puede ser extendida sobre la superficie sobre la que debe obtenerse la película de carbono.

Después de la evaporación del disolvente al aire a una temperatura entre 60 y 80° C., por ejemplo, queda una película de polimero. Calentando esta película al aire puede aumentarse su número de cadenas transversales y su resisten-

203357

5 cia a la despolimerización. Este calentamiento puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre unos 75° C. y unos 200° C. A temperaturas próximas a 200° la conversión de la película de polímero a una forma en la cual puede transformarse con gran rendimiento (más de 50 por ciento de carbono, sobre el peso del polímero original), en una película adherente, coherente y brillante de carbono se consigue en una hora aproximadamente. A medida que disminuye la temperatura de calentamiento aumenta el tiempo necesario para la preparación de la película de polímero hasta llegar a unas 16 horas a la proximidad de 75° C. para alcanzar un buen rendimiento. La transformación final en una película de carbono se consigue por simple calentamiento en atmósfera inerte a una temperatura suficientemente elevada. Con los vinil-acetilenos puede obtenerse un rendimiento de hasta 35 por ciento sin otro tratamiento antes de la pirolisis que la polimerización inicial al aire.

10 El moldeado de polímeros con gran número de cadenas transversales y resistentes a la despolimerización, en formas diversas para su conversión por pirolisis en cuerpos de carbono, ha sido ya descrito. Estos hidrocarburos pueden ser también empleados como productos de impregnación o aglutinantes para otras masas orgánicas o inorgánicas como fibras naturales y sintéticas (incluso fibras celulósicas, de seda o poliamídicas así como fibras de carbono obtenidas como antes se ha dicho) o partículas de cok o de negro de humo. Los hidrocarburos pueden manipularse por los métodos antes descritos por ejemplo por impregnación o saturación de los materiales con un monomero o solución de monomero y polimerizando a este último. Toda la masa puede luego carbonizarse por el procedimiento de esta invención.

25 30 La obtención de hidrocarburos polímeros con gran .



número de cadenas transversales se ha descrito anteriormente como resultado de la polimerización de hidrocarburos monomeros de funcionalidad suficiente. Los hidrocarburos polimeros pueden obtenerse también a partir de polimeros lineales o re-
5 ticulares que solo contengan átomos de carbono en sus cade-
nas o redes lineales pero conteniendo también átomos o radi-
cales substituyentes con elementos distintos de carbono e hi-
drógeno, como oxígeno, nitrógeno, azufre o halogenos y que por
calentamiento se convierten en hidrocarburos polimeros con
10 cadenas transversales. Por ejemplo, el alcohol polivinílico
que es un polimero esencialmente lineal, desprende su oxígeno
bajo forma de agua al ser calentado a una temperatura de
250° C. en atmósfera no oxidante. La no saturación introdu-
cida por el desprendimiento de los substituyentes, produce
15 una extensa cadena lateral de modo que en el tiempo en que
prácticamente se ha desprendido todo el oxígeno, por ejemplo
en unas 15 horas a 250°, se ha obtenido un hidrocarburo po-
limero que posee las convenientes cadenas laterales para ser
usado en el procedimiento conforme esta invención.

20 De una manera análoga el cloruro de polivinilideno
y el cloruro de polivinilo, ambos hidrocarburos prácticamen-
te lineales, desprenden C_2H al ser calentados en atmósfera
no oxidante o inerte o en presencia de agentes deshalogenan-
tes, dando un gran rendimiento de hidrocarburos polimeros ra-
25 mificados convenientes para los fines de esta invención.

Ejemplos de otros polimeros ramificados que con-
tienen elementos diferentes del carbono y del hidrógeno y que
se convierten en hidrocarburos polimeros con cadenas trans-
versales al ser calentados en atmósfera no oxidante, son los
30 polimeros del ácido vinil acrílico, ácido clorovinil acríli-
co, propenil-etinil carbinol, propenil-etinil quetona, vinil-

etiril quetona, hex-3en-5yn-2ol y hex-3en-5yn-2ona.

Independientemente del método de preparación, el hidrocarburo polimero debe, como ya se ha dicho, ser suficientemente ramificado antes del tratamiento, a fin de hacerle resistente a la despolimerización, durante la pirolisis subsiguiente o en otras palabras, suficientemente ramificado para que no pueda hincharse más de cinco veces su volumen en un disolvente desprovisto de calor de disolución. Como ya se ha dicho, el medio más eficaz y conveniente para hacer a dicho hidrocarburo polimero resistente a la despolimerización consiste en someterlo al calentamiento en contacto del aire.

Los mejores resultados se obtienen calentando el polimero a la temperatura de unos 250° C. durante esta cochura. La eficacia de esta cochura al aire para retardar la despolimerización aumenta al aumentar la duración de la misma. Así, esferas de un polimero de la mezola de monomeros divinil-benceno y etil-estireno anteriormente citada, con un diámetro medio de 0,3 milimetros perdieron más de 90 por ciento de su peso inicial, por la volatilización al ser sometidas a una temperatura gradualmente aumentada que eventualmente puede llegar hasta un máximo de 960° C. en atmósfera de nitrógeno. Por el contrario, esferas de igual tamaño y composición, después de calentadas al aire a 250° C. durante 160 horas, produjeron esferas de carbono lustrosas, coherentes, resistentes y duras con más de la mitad del peso de las esferas de polimero, después de haber sido sometidas al mismo proceso de pirolisis.

Por el calentamiento al aire a 250° C. durante períodos más cortos se obtuvieron rendimientos menores pero de todos modos prácticos. Así, calentando durante 24 horas al aire se obtuvo un rendimiento, después de la pirolisis en las mismas condiciones, de más del 40 por ciento del polimero ori-



203357

ginal. El calentamiento al aire durante 8 horas dió un rendimiento en carbono de más de 30 por ciento y el calentamiento durante 4 horas produjo más del 20 por ciento. En todos los casos se obtuvieron esferas de carbono coherentes, resistentes, duras y lustrosas.

5

Aun cuando es posible conseguir un pequeño pero real aumento en el rendimiento en carbono por calentamiento al aire por un tiempo tan corto como 2 horas, es generalmente conveniente continuar el calentamiento durante 4 horas por lo menos. Sin embargo, como que es conveniente obtener un rendimiento en carbono lo más elevado posible compatible con un trabajo económico, generalmente será preferible calentar durante 24 horas por lo menos y puede resultar conveniente calentar durante una e incluso durante 2 semanas.

10

15

El calentamiento o coadura tal como se ha descrito se efectúa preferiblemente a 250° C. Esta temperatura puede variar ligeramente por ejemplo entre 200 y 300° C. Las temperaturas inferiores a estas conducen a un desarrollo excesivamente lento de las propiedades resistentes a la despolimerización. Temperaturas más elevadas originan una pérdida de carbono por oxidación. De preferencia los cuerpos de polimeros se calientan gradualmente desde la temperatura ambiente a la temperatura máxima de coadura manteniéndolos en contacto con el aire. Iguales condiciones pueden mantenerse durante el tratamiento en contacto con gases, diferentes del aire, capaces de desarrollar las propiedades de resistencia a la despolimerización, tal como se ha dicho anteriormente.

20

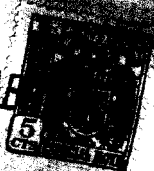
25

30

La pirolisis de los hidrocarburos previamente tratados se efectúa en atmósfera no oxidante a fin de evitar pérdidas de carbono por oxidación. La atmósfera más conveniente

203357

23A



5 para este fin es la de nitrogeno a la presión normal, ~~ad-~~
cuando, si se desea, puede operarse a presiones mayores o
menores que la atmosferica. Puede también trabajarse en
otras atmosferas no oxidantes como las de helio o hidróge-
no, así como a un vacio suficientemente elevado.

10 Los cuerpos de hidrocarburo se calientan gra-
dualmente hasta alcanzar la temperatura máxima de pirolisis
a fin de permitir el desprendimiento gradual de los gases
que se desarrollan y evitar así la destrucción de los cuer-
pos. Se ha observado que se obtienen buenos resultados con
un aumento de temperatura de unos 200° C. por hora entre
los 300° C. y la temperatura máxima. Como es natural los
cuerpos pueden ser calentados más lentamente, si se desea,
por ejemplo a una velocidad media de unos 5° C. por hora.
15 Puede también emplearse una mayor velocidad de calenta-
miento hasta de unos 500° C. por hora. Es evidente que aun-
que el aumento de temperatura puede ser continuo, es más
fácil efectuarlo por etapas por ejemplo de 25° a 100° C.

20 La cantidad residual de hidrógeno en el carbono
finalmente obtenido depende de la temperatura máxima a la
que se han calentado los cuerpos durante la pirolisis duran-
te un tiempo suficiente. Puede obtenerse un producto cons-
tituido por lo menos por 99 por ciento de carbono efectuan-
do la pirolisis a 850° C. y manteniendo el material a esta
temperatura durante media hora o más.
25

En un producto típico sometido a la pirolisis
aumentando la temperatura a la velocidad de 200° C. por
hora hasta alcanzar la temperatura de 900° C y mantenién-
dolo a esta temperatura durante media hora, se comprobó
30 un contenido en hidrógeno de 0,64 por ciento en peso. Des-
pués de mantenido el cuerpo durante 1 hora a 1000° C. el

5 contenido en hidrógeno se redujo a 0,36 por ciento. El contenido en hidrógeno fúe todavía reducido a 0,23 por ciento calentando durante 1 hora a 1100° C. a 0,12 por ciento calentando durante 1 hora a 1200° C. y se redujo de 0,2 a 0,1 por ciento calentando durante tres horas a 1300° C. Estos valores representan un contenido en hidrógeno de un átomo de hidrógeno por veintitrés átomos de carbono en el producto calentado a 1000° C. y de un átomo de hidrógeno por cien a ochocientos átomos de carbono en el producto calentado a 10
10 1300° C.

15 La deshidrogenación avanza sin cambio alguno en la forma del cuerpo original de polimero, aún cuando el volumen total, tanto aparente como efectivo se reduce a consecuencia de la pérdida del hidrógeno y de una pequeña parte del carbono por volatilización. Cuando el cuerpo inicial de polimero presenta un tamaño mayor de 2 milímetros en sección transversal, esta disminución de tamaño puede dar origen al resquebrajamiento o deformación del cuerpo de carbono resultante.

20 La tendencia del cuerpo a resquebrajarse y a deformarse puede reducirse o evitarse sometiendo el cuerpo a una presión mecánica durante el proceso de deshidrogenación. Generalmente son suficientes presiones de 0,14 a 0,7 Kg. por cm² para conseguir este resultado aún cuando pueden emplearse presiones mayores de hasta 7,35 e incluso 70
25 Kg. por cm².

30 Así cuando se obtienen placas de carbono por deshidrogenación de hojas de polimeros o de una o más capas de un tejido impregnadas de un polimero, estas hojas tienden generalmente a arrollarse durante la deshidrogenación. Si las hojas se mantienen, durante esta, entre superficies pla-

23 AB
203357

nas a una presión de varios Kg. por cm^2 . se evita este arrollamiento.

5 De igual manera si otras formas de polimeros, por ejemplo bloques, con secciones transversales de unos 125 mm. se encuentran contenidos en moldes de forma apropiada, a la presión de varios Kg. o más por cm^2 . se evita o reduce prácticamente su resquebrajamiento y deformación. En estos cuerpos la presencia de materiales de relleno carbonizables como el algodón en rama o preferiblemente la presencia de hilos o tejidos de material carbonizable distribuidos por toda la masa de polimero refuerza los cuerpos y contribuye a reducir el resquebrajamiento.

10 La aplicación de presión al cuerpo de polimero contenido en el molde puede ser empleada no solo para evitar su resquebrajamiento sino también para cambiar su forma. Este cambio de forma es posible por cuanto el polimero pasa por una fase relativamente plástica durante su deshidrogenación. Durante esta fase plástica un cuerpo de polimero de una forma determinada puede recibir otra forma por la presión del molde, de modo que el cuerpo de carbono presente la forma últimamente producida.

15 Como ya se ha dicho, la resistencia eléctrica del producto a 25° C. varía entre 10^5 ohmios por centímetro para un contenido en hidrógeno de aproximadamente 1 por ciento y 10^{-2} ohmios por centímetro o menos (aproximadamente 300 veces la resistencia de un solo cristal de grafito en el plano de la base) para un contenido en hidrógeno no mayor de 0,02 por ciento. La dureza del producto es mayor que la de cualquier carbono hasta ahora conocido a excepción del diamante.

20 Estas propiedades indican que aún cuando durante la pirolisis la red de carbono en el hidrocarburo original

23
6
203357

ha sufrido una nueva disposición hacia la configuración aromática o grafitica como sucede en la obtención de carbonos piroliticos, a pesar de todo una buena proporción de cadenas transversales de valencia primaria es retirada entre las capas grafiticas y comunica al producto características análogas al diamante. Los carbonos de esta invención, a los que nos referiremos en adelante como carbonos de polimero, presentan por tanto una estructura con mayor número de cadenas transversales y menos grafitica que cualquier otra forma de carbono conocida, a excepción del diamante.

La existencia de este tipo de estructura se comprueba además, comparando la imagen de refracción de los rayos X producida por un carbono de polimero con las imagenes del grafito y otros carbonos piroliticos como los obtenidos por pirolisis de la fase gaseosa de hidrocarburos, en la pirolisis in situ de materiales poliméricos oxigenados. La imagen para el grafito muestra un gran número de máximas de ángulo elevado resultantes del elevado grado de orden en la estructura grafitica. Estas máximas de ángulo elevado no se encuentran en las imagenes de los carbonos de polimero ni tampoco en las de otros carbonos piroliticos conocidos. Sin embargo, las características que aparecen en las imagenes son mucho más difusas para el carbono de polimero que para otros carbonos piroliticos, indicando un grado de orden considerablemente menor. Este orden menor esta presumiblemente asociado con el grado elevado de uniones o cadenas transversales entre los planos grafiticos.

Aún más sorprendente es la estabilidad de la estructura fuera de orden cuando el carbono de polimero es calentado a temperaturas a las cuales recristaliza o se grafitiza el carbono pirolitico ordinario. Así una capa de carbono pirolitico, tal como la que se deposita en el interior



5

10

de un tubo de carbono haciendo pasar por él vapor de benceno o de metano a 1000° C. se convierte fácilmente en grafito calentándola durante varias horas a 2400° C. Por el contrario el carbono de polimero calentado a 2460° C. durante ocho horas produjo una imagen de rayos X en la cual las características eran algo menos difusas que las obtenidas antes de calentarlo a 2400° C. pero en la cual, no aparecen nuevos ordenes ni otras características del grafito. Esta extraordinaria estabilidad estructural para el carbono no ordenado es una nueva evidencia del gran número de uniones o cadenas transversales entre los planos grafiticos y a lo que parece deben serle atribuidas algunas de las propiedades únicas del carbono de polimero.

15

20

25

Los cuerpos de carbono de polimero presentan una intensa capacidad adsorbtiva, apoderándose rápidamente del helio, nitrógeno oxígeno, vapor de agua y otros gases al ser expuestos a su atmósfera. Las superficies de estos cuerpos presentan una extraordinaria lisura. Las micrografías electrónicas de replicas superficiales de estas superficies a ampliaciones de 14.000 muestran una superficie prácticamente lisa con pequeños crateres ocasionales pero prácticamente sin proyecciones al exterior. La densidad absoluta del carbono es algo superior a 2. La comparación del volumen absoluto del carbono en los cuerpos, con el volumen aparente de los mismos cuerpos, muestra que el carbono ocupa proximately la mitad del volumen aparente, quedando el resto constituido por poros de finura excepcional.

30

Dada esta lisura superficial y la ausencia de proyecciones al exterior y a causa de la gran esfericidad que puede conseguirse en la obtención de esferas de carbono por los métodos descritos, las masas de estas esferas poseen

203357



una fluidez excepcional. Esta fluidez puede caracterizarse por el ángulo de reposo de una masa de esferas. La cotangente del ángulo de reposo es mayor de 2 y ha sido medida como 2,15 aproximadamente.

5 Usados como granulos de microfono en los microfones de carbón, los cuerpos de carbono de polimero han demostrado poseer una elevada eficiencia de modulación. La modulación se mide como la relación entre el cambio de resistencia de una masa de granulos y la resistencia media
10 de la masa, cuando esta se somete a una compresión ciclica mecánica a una determinada frecuencia y amplitud. Si se mide en una vasija cerrada con una pared móvil que oscila a una frecuencia de 1.000 ciclos por segundo y con una amplitud de varios centenares de angstroms, las esferas de
15 carbono de polimero con diámetros entre 0,25 milímetros y unos 0,3 milímetros produjeron una modulación de 33 por ciento, en comparación con una modulación de 13 por ciento para los granulos de antracita y de 17 aproximadamente para las esferas de cuarzo revestidas de carbono pirolitico
20 depositado a partir de un hidrocarburo en la fase gaseosa, tal como se ha descrito, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos 1.973.703 de F.S.Goucher y C.J. Christensen. Se obtuvieron incluso modulaciones más elevadas (38 por ciento) con mezclas de esferas de carbono de polimero y
25 aglomerados de esferas de igual tamaño, mezclados en proporción tal que se redujera la fluidez de la masa de modo que la cotangente del ángulo de reposo sea de 1,3 o próxima a la fluidez media de los granulos de antracita para microfono.

30 Otra ventaja de las esferas de carbono de polimero o de sus mezclas con agregados de esferas para fines

203357

microfónicos estriba en el hecho de que la densidad oscila dentro del orden conveniente para esta aplicación y puede ser variada hasta el valor óptimo para una determinada estructura microfónica. La densidad aparente de las partículas determinada midiendo el volumen de las partículas por desplazamiento de un líquido que no moje los poros, como alcohol, xileno, o mercurio, puede variar entre 1 gramo aproximadamente por centímetro cúbico y 1,6 gramos aproximadamente por centímetro cúbico, eligiendo un polímero de menor o mayor número de cadenas transversales o variando el grado de coadura preliminar al aire tal como antes se ha dicho.

La densidad en conjunto de una masa de las partículas puede variar entre 0,6 gramos por centímetro cúbico y 1,2 gramos por centímetro cúbico, variando los factores antes indicados así como el tamaño de las partículas y la distribución de partículas según tamaño en la masa.

Esta densidad regulable combinada con la fluidez y resistencia regulables amplían considerablemente las posibilidades de aplicación para los microfones en los que se emplean partículas de carbón de polímero. Algunas de estas ventajas se consiguen tanto si se aprovecha la buena modulación inherente a las superficies del carbón de polímero como si los granulos de carbón de polímero se revisten más tarde de una capa de carbón pirolítico depositada de un hidrocarburo en la fase gaseosa.

En la obtención de las esferas de carbón para uso microfónico se ha observado que la presencia de cantidades aún pequeñas de oxígeno y de vapor de agua en la atmósfera durante la pirolisis, afecta extraordinariamente las propiedades microfónicas del carbono resultante. El material es especialmente sensible a la acción del oxígeno y del vapor de agua durante la fase final de la pirolisis a temperaturas

203357



entre 950 y 1200° C.

5 Se ha comprobado que el efecto de la presencia de oxígeno y de vapor de agua consiste en producir una ligera capa superficial de mayor conductibilidad sobre la superficie de las partículas de carbono. Esta película de mayor conductibilidad aumenta el área efectiva de contacto eléctrico entre las partículas adyacentes y reduce la resistencia de la masa de partículas aún cuando la resistencia del material no ha sido alterada. Como que el

10 área efectiva de contacto eléctrico aumenta para una determinada área de contacto mecánico, el cambio en la resistencia de contacto con una mayor área de contacto mecánico, queda reducido y por tanto se reduce también en correspondencia la modulación.

15 Por tanto para conseguir las mejores propiedades microfónicas con una reproducibilidad satisfactoria es necesario asegurar la exclusión de todo el oxígeno y vapor de agua de la atmósfera del horno pirolítico y tomar precauciones extraordinarias para asegurar en el horno conexiones herméticas a los gases. Cuando se emplea el nitrógeno para arrastrar los productos gaseosos de la pirólisis, el nitrógeno puede ser privado previamente de oxígeno y de vapor de agua añadiéndole antes de introducirlo en el

20 horno 15 por ciento aproximadamente de hidrógeno y haciendo pasar la mezcla por un catalizador de paladio y luego a través de una torre de desecación llena de hidruro cálcico granulado.

25 Las propiedades únicas de las esferas y cuerpos de otras formas de carbono de polímero les hacen apropiados para una gran diversidad de aplicaciones. La esfericidad perfecta de las esferas junto con su lisura, dureza y posi-

30

203357

23 AB



bilidad de obtención en una variedad de pequeños tamaños las hacen muy apropiadas para la construcción de cojinetes de bolas para instrumentos, relojes y otra maquinaria de precisión.

5

Masas de esferas de carbono de polimero pueden emplearse como adsorbentes para ser usados en medios gaseosos y líquidos. Pueden ser empleadas como camas de filtro y como materiales catalizadores. Pueden ser empleadas para preparar columnas cromatográficas. El cambio en la resistencia de contacto entre las esferas en presencia de determinados gases hace que puedan emplearse ventajosamente como detectores eléctricos de gases. La elevada fluidez de las esferas y su estabilidad a temperaturas muy altas las hace muy apropiadas como medio de transporte de calor fluyente a

10

15

altas temperaturas.

15

Los filamentos de carbono de polimero son muy útiles como elementos de resistencia eléctrica y como filamentos para lámparas de incandescencia. Para estas aplicaciones los filamentos de hidrocarburo pueden ser bobinados en la forma requerida, si es necesario sobre una base antes de someterlos a la pirolisis.

20

20

Cuerpos refractarios revestidos de películas de carbono de polimero pueden ser usados como resistencias eléctricas. El método de esta invención se presta bien para la formación de resistencias en ciertos circuitos. Pueden obtenerse granulos microfónicos formando películas de carbono de polimero sobre esferas de cuarzo u otro material refractario. Piezas de carbón de polimero o películas de carbón de polimero sobre piezas de cerámica o de metal constituyen excelentes superficies de contacto eléctrico para interruptores eléctricos; Las películas de car-

25

30

25

30

bón de polimero pueden utilizarse también como revestimientos inertes para crisoles y calderas.

5 La extremada dureza del carbón de polimero le hace perfectamente utilizable como abrasivo. Sus propiedades abrasivas pueden utilizarse produciendo partículas de borde afilado, como las que se obtienen al triturar esferas u otras formas de carbono de polimero o al arrancar láminas de una película de carbón de polimero de la base sobre la que se ha formado. Estas partículas pueden ser
10 empleadas para substituir el polvo de diamante para ciertas aplicaciones y por medio de aglutinantes convenientes pueden servir para la obtención de papeles y telas abrasivos, muelas de afilar y artículos análogos.

15 Laminillas análogas que son extraordinariamente finas y de pequeño tamaño pueden ser empleadas como carga o pigmento para plásticos, pinturas y caucho en lugar del carbón. Debido a su forma de lámina estas partículas son excepcionalmente eficaces para formar una ligera cubierta de protección del plástico o caucho contra su deterioro y
20 usadas en las pinturas presentan un buen poder cubriente. Cuando se desean composiciones de plásticos o de caucho electroconductoras se obtienen rellenos o cargas eficaces a partir de delgados filamentos de carbón de polimero que se rompen para formar delgadas varillas de pequeño tamaño .
25 La forma de estas partículas es tal que mantiene un contacto eléctrico eficaz entre ellas cuando se encuentran en concentración suficiente.

30 En lo que antecede nos hemos referido principalmente a la obtención de materiales que han sido deshidrogenados hasta un contenido en hidrógeno no superior a 1 por ciento en peso, calentandolos a temperaturas por encima de

23 APR

203357

850° C. Sin embargo, como ya se ha dicho, pueden obtenerse valiosos productos, aún cuando de propiedades distintas, con grados de deshidrogenación mucho menores calentando el material a temperaturas inferiores.

5 La deshidrogenación de los hidrocarburos polí-
meros con cadenas transversales y la redistribución resul-
tante de la configuración básica del carbono empieza al
calentar aún a temperaturas relativamente bajas. Esto pue-
de observarse formando con un hidrocarburo polímero con ca-
10 denas transversales ya sea una película independiente o ya
un revestimiento sobre una base transparente, por ejemplo,
vidrio y calentando en una atmósfera inerte. Una película
de polímero de dos partes de divinil-benceno y tres partes
de etivinil-benceno fué, antes de su calentamiento, trans-
15 parente en todo el espectro visible con una faja de absor-
ción relativamente bien definida en la región ultravioleta.
Calentando la película a 200° C. durante media hora, dicha
faja se desplaza hacia longitudes de onda mayores en el ex-
tremo violeta del espectro. Calentada a 400° C. durante
20 media hora la faja se desliza hacia la región azul-verde
del espectro visible. Un nuevo calentamiento desplaza la
faja de absorción más todavía hacia el extremo rojo del es-
pectro. Las películas de cualquiera de los polímeros descri-
tos como manantiales de carbón de polímero, tratadas en es-
25 ta forma constituyen útiles filtros ópticos.

 Los espectros de absorción de estas sustancias,
a medida que avanza la deshidrogenación por el calentamiento,
muestran los cambios progresivos en los niveles de energía
electrónica en la estructura de los polímeros que a medida
30 que la absorción se desplaza hacia el rojo, se vuelven semi-
conductores electrónicos y fotoconductores.

23 APR

203357

4

5 Como antes se ha indicado, existe un límite a la deshidrogenación del divinil-benceno y otros polímeros, la cual puede conseguirse por calentamiento antes de que la reacción predominante se convierta en reacción de despolimerización, a menos que se haya procurado inhibir la despolimerización. Los filtros ópticos antes descritos pueden obtenerse también por calentamiento al aire hasta la temperatura requerida, no pasando de 250° C. y si se desea, calentando a mayor temperatura en una atmósfera de nitrógeno o en otra no oxidante.

10

15 Las películas de polivinil acetileno, obtenidas por polimerización al aire a 85° C. presentan un efecto óptico análogo pero están sujetas a una más fácil deshidrogenación entre los 200 y 400° C. Las películas que presentan una faja de absorción en la región azul del espectro visible una vez polimerizadas al aire a 85° C., presentan su faja de absorción desplazada aproximadamente hasta la región amarilla después de haber sido calentadas durante media hora en atmósfera de nitrógeno a unos 200° C. y hacia

20 o más allá del rojo después de ser calentadas a 400° C. en atmósfera de nitrógeno durante media hora. Esta fácil deshidrogenación parece ser ampliamente debida a los efectos de calentamiento al aire incluso a la baja temperatura de 85° C. y también a la naturaleza del propio polímero.

25 Pueden obtenerse buenos filtros ópticos con hidrocarburos polímeros con cadenas transversales que han sido deshidrogenados por calentamiento, hasta un contenido en hidrógeno de aproximadamente 3 por ciento y aproximadamente 6 por ciento sobre el peso del material deshidrogenado, presentando fajas de absorción desde el extremo superior del espectro visible para el material menos deshi-

30

23 ABR

drogenado hasta bien adentro de la región infraroja para el material más deshidrogenado.

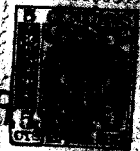
5 Dentro de estos grados de deshidrogenación los materiales desarrollan propiedades fotoconductoras. Estas propiedades fotoconductoras se encuentran en un orden de deshidrogenación correspondiente a un contenido en hidrógeno desde 5 por ciento hasta 1 por ciento aproximadamente en peso, del material deshidrogenado. Estos hidrocarburos polimeros deshidrogenados son pues convenientes para obtener 10 disposiciones fotoconductoras como los contadores de radiación. Los materiales deshidrogenados comprendidos en este orden presentan también grandes coeficientes negativos de resistencia a temperaturas negativas y son utilizables para la producción de termistores. Los materiales deshidroge- 15 nados se preparan con iguales técnicas que las descritas con relación al carbono de polimeros más deshidrogenado, exceptuando la pirolisis final que se efectúa a una temperatura final inferior a la cual la cantidad de hidrógeno res- 20 tanté en el producto está comprendida en los límites antes indicados. Estas temperaturas variarán entre 400° C. y 850° C. según el grado de deshidrogenación deseado y según la naturaleza del hidrocarburo polimero original.

25 Esta invención ha sido descrita a base de sus formas de ejecución específicos y como es susceptible de ciertas modificaciones y variantes que resultarán evidentes a los técnicos, se comprenderá que la descripción ha sido hecha a modo de ejemplo y en manera alguna en sentido li- mitativo del objeto de esta patente.

30 : N O T A :

Se reivindica como objeto de esta patente:

23 ABR



1.- Procedimiento para la obtención de cuerpos de carbono deshidrogenados, caracterizado por calentar a una temperatura de por lo menos 200° C. un cuerpo constituido por un compuesto orgánico conteniendo carbono e hidrógeno sin ningún otro elemento que normalmente sea gaseoso en estado de no combinación, presentando dicho cuerpo una tensión de vapor intrínseca no mayor de 10^{-4} centímetros de mercurio a la temperatura de 300° C. y continuando el tratamiento por el calor hasta que el contenido en hidrógeno ha sido reducido a una cantidad no superior al 6 por ciento en peso del producto.

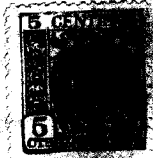
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el cuerpo que debe ser sometido a tratamiento esta comprende un hidrocarburo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el tratamiento por el calor se efectúa en una atmósfera no oxidante a una temperatura de 850° C. por lo menos.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado por calentar el cuerpo en una atmósfera que contiene oxígeno durante dos horas por lo menos a una temperatura entre 200° y 300° C. y deshidrogenar luego dicho cuerpo calentándolo a temperatura superior en atmósfera no oxidante.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado por polimerizar un material constituido por un hidrocarburo capaz de ser polimerizado, dotado de una funcionalidad media de 2,4 por lo menos y conteniendo por lo menos 20% en peso de divinil-benceno.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho cuerpo comprende un hidrocarburo



capaz de ser polimerizado constituido por divinil-benceno y otro vinil-benceno.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual el hidrocarburo capaz de ser polimerizado está constituido por divinil-benceno y etil-vinil-benceno.

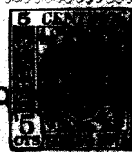
10 8.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por moldear o dar forma a un cuerpo constituido por un polimero, polimerizando un material capaz de ser polimerizado obtenido de un hidrocarburo monomero, por lo menos, presentando dicho material capaz de ser polimerizado una funcionalidad media de 2,4 por lo menos, deshidrogenar dicho cuerpo calentándolo a dicha temperatura de por lo menos 850° C. hasta que el contenido en hidrógeno ha sido reducido a no más de uno por ciento sobre el peso del carbono.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el cuerpo capaz de ser polimerizado presenta una funcionalidad media de 6 por lo menos.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el material capaz de ser polimerizado es el vinil-acetileno.

25 11.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por formar o moldear un cuerpo constituido por un hidrocarburo insoluble cuyo equilibrio de hinchamiento en un disolvente termodinámicamente inerte no excede de cinco veces, e introducir en dicho cuerpo de hidrocarburo radicales orgánicos inhibitorios de la despolimerización, antes de calentarlo a 850° C. por lo menos.

30 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el hinchamiento del hidrocarburo no excede 1,25 veces y por que la introducción de los mate-



203357

riales inhibitorios de la despolimerización se efectúa calentando el cuerpo de hidrocarburo, al aire durante dos horas por lo menos a una temperatura entre 200° y 300° C.

5 13.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el divinil-benceno se encuentra en suspensión en un medio acuoso y las esferas resultantes de polimero son calentadas al aire a una temperatura de unos 250° C. efectuándose la deshidrogenación a una velocidad tal, que a temperaturas superiores a 300° C. la temperatura no se eleve a una velocidad mayor de 500° C. por hora y continuando el calentamiento hasta alcanzar dicha temperatura de 850° C.

15 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 o 10 en el cual se forma sobre una superficie de material refractario una película adherente y continua de carbono, caracterizado por formar una película de polimero sobre dicha superficie antes de la fase de deshidrogenación.

20 15.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por formar una película de un hidrocarburo polimero y continuar el tratamiento por el calor hasta que el contenido en hidrógeno es de 3 hasta 6 por ciento con lo cual se obtiene una película dotada de propiedades ópticas.

25 16.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el tratamiento por el calor de un hidrocarburo polimero insoluble se efectúa de modo que su contenido en hidrógeno no sea superior a uno por ciento, con lo cual se obtiene un carbono duro, lustroso y coherente.

30 17.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por tratar por el calor, in situ, una esfera de un hidrocarburo polimero insoluble para obtener una esfera de carbono duro, lustroso y coherente.

23 ABR

203357

18.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado por que el cuerpo está constituido por esferas
estando el producto resultante constituido por una serie de
pequeñas esferas de carbono con un ángulo máximo de reposo
cuya contangente es 2 por lo menos.

5

19.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado por el tratamiento por el calor de un hidrocar-
buro polimero insoluble y continuar dicho tratamiento hasta
que el contenido en hidrógeno está comprendido entre 1 y 5
por ciento, presentando el producto obtenido, propiedades
fotoconductoras.

10

20.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado por que el tratamiento por el calor se continua
hasta que el contenido en hidrógeno está comprendido entre
3 y 6 por ciento, presentando el producto obtenido propie-
dades de filtro óptico.

15

21.- Procedimiento para la obtención de cuerpos
de carbono deshidrogenados.

Esta memoria consta de cuarenta páginas, escri-
tas por una sola cara.

20

BARCELONA 23 ABR 1952

P.A.

JOSÉ M. BOLIBAR
P.P.