

266933

26 ABR 1911



266933

MEMORIA DESCRIPTIVA

D E

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCAESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA),
Boulevard Victor Hugo, nº 62,

s o b r e :

"UN PERFECCIONAMIENTO EN LA POLIMERIZACION DEL FORMAL-
DEHIDO"



Se ha propuesto ya obtener polímeros del formaldehído de peso molecular elevado por polimerización en masa del monómero puro en estado líquido, a una temperatura del orden de -80°C . Se ha propuesto igualmente efectuar la polimerización en solución en disolvente a baja temperatura del formaldehído gaseoso puro en un disolvente apropiado y sometiendo la solución, eventualmente adicionada con catalizador, a condiciones de polimerización, en particular por calentamiento a la temperatura ambiente. Tanto en un caso como en otro, se obtienen productos de calidad mediocre.

Para obtener polímeros de mejor calidad, se ha propuesto modificar este último procedimiento haciendo pasar de modo continuo el formaldehído gaseoso por un medio de polimerización líquido (por ejemplo hidrocarburo alifático), continuamente agitado, que contenga eventualmente un catalizador. Se obtiene una papilla formada por el hidrocarburo líquido que tiene en suspensión el polímero, que es aislado por filtración. Es entonces necesario lavar la torta de filtración y finalmente secar el polímero pulverulento, operaciones todas que complican la fabricación.

La Solicitante ha descubierto precedentemente (véase la patente francesa 1.211.002 depositada en 24 septiembre 1958) que se podían evitar estos inconvenientes y en particular obtener directamente un polímero de alto peso molecular bajo forma de polvo seco utilizable sin otra manipulación efectuando la polimerización del formaldehído en fase gaseosa, introduciendo simultáneamente en una cámara de reacción una corriente continua de formaldehído monómero gaseoso y un catalizador de polimerización, tal como en particular una amina terciaria en estado de vapor o aerosol.

266933



El perfeccionamiento según la invención, en la que han colaborado los señores Henri JEAN y Claude THIBault, y que se refiere al procedimiento indicado anteriormente de polimerización del formaldehído monómero gaseoso en presencia de un catalizador de polimerización en estado de vapor o de aerosol, consiste en efectuar la reacción de polimerización en contacto con una masa o "pie de cuba" de polímero pulverulento previamente colocada en el reactor, siendo sometida esta masa pulverulenta continuamente a una acción de batido.

5.-

El volúmen aparente en estado estático del "pie de cuba" así utilizado está ventajosamente comprendido entre 1/10 y 1/4 del volúmen del reactor.

10.-

El polvo de polímero se encuentra en el aparato y ofrece entonces una superficie importante al contacto de la cual se realiza la mayoría de la reacción de polimerización que se encuentra así acelerada. El porcentaje de transformación de monómero es por este hecho aumentado considerablemente.

15.-

Por otro lado el batido continuamente mantenido del polvo de polímero asegura una renovación constante de su superficie ofrecida a la reacción de polimerización. El medio reaccional es así mantenido en un estado permanente de homogeneidad.

20.-

Además, las paredes del reactor, en razón de la agitación del polvo y de su pequeña densidad aparente, se encuentran así recubiertas permanentemente de una delgada película de polímero pulverulento. El polímero formado a expensas del monómero gaseoso que llega al reactor no se deposita, pues, ya directamente sobre la pared, sino sobre la película pulverulenta que la recubre y no presenta ya así ninguna adherencia.

25.-

Estas condiciones permiten en particular una utilización fácil del procedimiento en continuo extrayendo el polvo de polímero del aparato a medida de su formación.

30.-

Como aminas terciarias que sirven como catalizadores de polimerización se pueden utilizar particularmente la trimetilamina,

266933 2318



trietilamina, tripropilamina, tributilamina, trihexilamina, dimetiloctadecilamina, ciclohexildibutilamina, ciclohexildietilamina. Estas aminas son utilizadas preferentemente en proporciones, con relación al formaldehído, del orden de 1 a 15 moléculas de amina por 3.000 moléculas de monómero.

5.-

Estas aminas son utilizadas en estado puro, gaseoso para las más ligeras (por necesidad de arrastrar su vapor por una corriente de nitrógeno que atraviesa un hervidor que contiene las aminas líquidas), o para las más pesadas, en estado de aerosol obtenido dispersando el líquido en la atmósfera del reactor por medio de aparatos de cualquier tipo conveniente que utilizan o no un gas inerte.

10.-

A continuación se describe, con referencia al adjunto dibujo, una forma de realización suministrada a título de ejemplo no limitativo, de un dispositivo según la invención, que puede funcionar en continuo.

15.-

El reactor 1 está constituido por un cilindro de eje horizontal cerrado por sus dos extremos, cuya longitud es igual a varias veces el diámetro. Está provisto de una doble cubierta 12 que permite una circulación de agua cuyo caudal es medido por un rotámetro 13. La temperatura de la reacción es medida con ayuda de una caña pirométrica 11. Este reactor, mantenido en rotación lenta en torno de su eje y soportado simplemente por poleas de rodamiento, está guarnecido interiormente de bolitas esféricas 2 cuyo diámetro puede variar de 1/4 a 1/10 del diámetro del cilindro. El número de bolitas es elegido, dado su

20.-

25.-

diámetro, para que, en marcha normal, se repartan sobre toda la longitud del reactor, siendo así toda la superficie lateral de éste último a cada vuelta barrida por las bolitas. La entrada del formaldehído monómero 3 y del catalizador 4 vaporizado en

30.-



el hervidor 2 es asegurada por dos tubos colocados en el mismo extremo en uno de los ejes huecos del cilindro giratorio.

La salida 5 del polímero de formaldehído obtenido se efectúa muy fácilmente por el desbofamiento continuo del lecho de polvo agitado, através de una abertura circular central practicada en el fondo del cilindro giratorio opuesto a la entrada de los cuerpos que reaccionan. Esta salida del polímero pulvulento puede ser ayudada en el sentido horizontal por un dispositivo tal como una cinta helicoidal 6 arrastrada por el reactor y que gira en el interior de un tubo horizontal fijo. 6a

unido al reactor por una junta apropiada. El polímero es entonces recogido en una tolva 7 que lleva un visor 10. Los gases son evacuados por la tobera 8.

La reacción de polimerización puede ser efectuada en un amplio campo de temperaturas cuyo límite superior es de unos 80°C. Las temperaturas que van de -50° a + 50° son en particular apropiadas.

La presión más cómoda para la puesta en práctica de la invención es la presión atmosférica. Se pueden también utilizar presiones superiores o inferiores a ésta. Es necesario, sin embargo, evitar por un lado que el monómero esté en estado líquido a la temperatura de trabajo lo que conduciría a una polimerización incontrolable, con carácter explosivo en presencia del catalizador y, por otro no bajar demasiado la presión, lo que retardaría considerablemente la reacción.

Los altos polímeros de formaldehído obtenidos por el procedimiento de la invención presentan un conjunto de propiedades físicas y mecánicas que permiten trabajarlos por los métodos usuales propios para las resinas termoplásticas tales como el moldeo, extrusión, estirado en fibras, etc... para suministrar



objetos cuya temperatura de reblandecimiento se sitúa en -- la proximidad o por encima de 180°, lo que autoriza a estos productos un gran número de aplicaciones.

Los ejemplos que siguen muestran como puede ser puesta en práctica la invención sin limitar por lo demás su ámbito.

Ejemplo 1

Se utiliza un reactor del tipo anteriormente descrito, pero que no lleva dispositivo de evacuación permanente del polímero formado.

La capacidad del cilindro giratorio, de acero inoxidable, es de 30 l. (diámetro 28 cm. longitud 55 cm.) Las bolitas de acero inoxidable en número de 20 tienen un diámetro de 60 mm. La velocidad de rotación es de 2 vueltas/minuto.

El monómero gaseoso puro que contiene el 10% de nitrógeno en volumen es introducido con un caudal de 310 g/hora y el catalizador, trietilamina, con un caudal de 400 mg/hora bajo forma de vapor vehiculado por una corriente de nitrógeno de 5 l/h, todo ello a temperatura y presión normales.

Se opera en discontinuo durante 4 horas enviando el monómero y el catalizador gaseoso al reactor que contiene 5 l/ (1200 g) de polímero en polvo proveniente de una operación precedente.

La polimerización es muy rápida. Los gases que efluyen son evacuados permanentemente del reactor, en el que la temperatura es mantenida a 30°C con ayuda de la circulación de agua.

El volumen del "pie de cuba" de polímero aumenta regularmente y al final de la operación se vuelven a encontrar en el aparato 2.400 g. de polímero pulverulento que no presenta ninguna adherencia a las paredes. Esta cantidad de



polímero corresponde a un rendimiento de más del 95% de la teoría y a una producción horaria de 300 g. de polímero.

Las características del polímero obtenido son :

5.- - Viscosidad inherente : 1,5 tal como se define por Cragg (journal o Colloid Science, vol. 1 páginas 261-269, 1946) y medida a la concentración de 0,5% a 60° en el paraclorofenol que contiene el 2% en peso de alfapineno.

- Velocidad de descomposición térmica a 222° 3,5% por minuto del peso de polímero que queda.

10.- El producto puede ser moldeado a 215° bajo una presión de 160 kgs/cm². en películas de 0,15 mm. de espesor que se pueden plegar más de 10 veces por el mismo sitio sin romperlas.

Ejemplo 2

15.- En un reactor continuo, tal como el anteriormente descrito y de un volumen de 80 litros (diámetro 292 mm. longitud 1200 mm) se disponen 16 bolitas de 80 mm. de diámetro y 50 bolitas de 50 mm. de diámetro. La velocidad de rotación es de 12 vueltas/minuto. El monómero gaseoso puro que contiene un 10% aproximadamente de nitrógeno es introducido con un caudal de 360 g/h . La 20.- trietilamina utilizada como catalizador es arrastrada en el porcentaje de 0,4 g/h por una pequeña corriente de nitrógeno.

Se opera en continuo durante 12 horas enviando el monómero y el catalizador al reactor en el que se ha colocado previamente 15 litros (4,500 kgs) de polímero pulverulento.

25.- La temperatura de la reacción, medida con la caxa pirométrica, es regulada por la circulación de agua en la doble cubierta de modo que no exceda 32°.

30.- Al final de la operación se obtienen 8,8 kgs. de polímero, con un rendimiento del orden del 99%. El nitrógeno que sale no contiene sino trazas de formaldehído. Las paredes de acero ino-



vidable pulido de la tolva receptora, lo mismo que el visor de la tolva, no presentan ningún vestigio de adherencia de polímero.

Las características del polímero obtenido son :

Viscosidad inherente : 1,935

5.- Velocidad de descomposición térmica a 222°C : 7% por minuto del peso de polímero que queda.

N O T A

En resumen, esta patente de invención recae sobre las reivindicaciones siguientes :

10.- 1ª.- Un perfeccionamiento en la polimerización del formaldehído caracterizado porque consiste en efectuar la reacción de polimerización en contacto con una masa llamada "pie de cuba" de polímero previamente colocado en la cámara de reacción, siendo esta masa pulverulenta sometida continuamente a una acción de remoción.

15.- 2ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el volumen aparente en estado estático del llamado "pie de cuba" está comprendido entre 1/10 y 1/4 del volumen de la cámara de reacción.

20.- 3ª.- Un perfeccionamiento, según las anteriores reivindicaciones caracterizado porque dicha reacción tiene lugar en una cámara de reacción cilíndrica, con eje horizontal que gira en torno de este eje y en la que es previamente colocado el "pie de cuba" de polímero, con órganos de remoción tales como bolitas,

25.- efectuándose la introducción del formaldehído monómero y del catalizador, en estado de vapor o aerosol, por uno de los extremos de la cámara según su eje, y realizándose la salida del polímero de formaldehído obtenido por el otro extremo de dicha cámara, provisto de un dispositivo de evacuación fun-

30.- cionando en continuo.

26 ABR



- 9 -

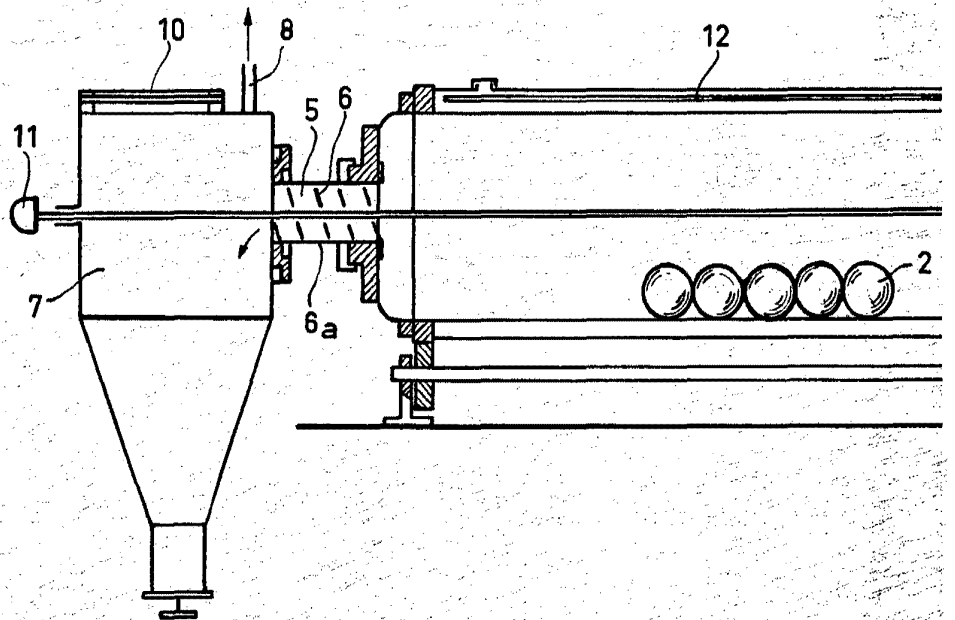
266933

4.- "UN PERFECCIONAMIENTO EN LA POLIMERIZACION DEL FORMALDEHIDO", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 9 páginas mecanografiadas, y dibujo adjunto.

5.-

Madrid, 26 ABR. 1961

COMPAGNIE DE SAINT-BOBAIN



Escala variable

