

287181



287181

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

UNA PATENTE DE INTRODUCCION, POR DIEZ AÑOS, EN ESPAÑA
A FAVOR DE LA SOCIEDAD PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-
SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN
NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA) 63, rue des Villiers,

sobre:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION POR POLIMERIZACION EN
MASA DE TERMOPLASTICOS".

287181



La presente invención se refiere a la fabricación, por polimerización en masa, de termoplásticos constituidos por polímeros o copolímeros insolubles en el o en los monómeros correspondientes, como por ejemplo los polímeros de cloruro de vinilo o de cloruro de vinilideno y aquellos de sus copolímeros que son insolubles en la mezcla de los monómeros.

La polimerización en masa de estos monómeros, y en particular del cloruro de vinilo presenta cierto número de dificultades debidas, en gran parte, al hecho de que es necesario moderar la reacción que es exotérmica y que hay que prever medios para eliminar correcta y regularmente las calorías desprendidas. Los diversos tipos de aparatos que se han propuesto ya para efectuar tales polimerizaciones están constituidos en particular por autoclaves provistos de diferentes sistemas de agitadores.

La invención consiste esencialmente en efectuar la polimerización en masa de estos compuestos, asegurando la fluidificación de la totalidad de la masa en curso de polimerización.

Es sabido lo que se entiende en la técnica moderna por masa "fluidificada". Se trata de productos pulverulentos que son llevados con ayudas de acciones diversas (por ejemplo; inyección de gas, batido) a un estado particular que les aproxima al estado fluido. Es sabido que si se considera una masa de materia en polvo dispuesta en un recipiente y se hace caer sobre dicha masa una bola pesada, por ejemplo una bola de plomo, esta última forma en la superficie del polvo una marca, relativamente poco profunda. Por el contrario si se somete la masa a la acción de medios tales como insuflación de fluido gaseoso, batido enérgico, etc., se comprueba que la misma bola, que cae de la misma altura, penetrará más profundamente en la masa y llegará incluso a tocar el fondo del recipiente. Esta masa ha alcanzado entonces el estado fluidificado.

Durante la polimerización en masa que conduce a los termoplásticos contemplados anteriormente, se comprueba que el conjunto de la ma-

287181



5 teria en curso de polimerización toma muy rápidamente el estado pulverulento. Por ejemplo, si se trata de cloruro de vinilo, este estado pulverulento es alcanzado desde que el 25% solamente de la materia es polimerizado. Este estado se presta mal a los cambios de calor y a la eliminación correcta y regular de las calorías desprendidas durante la reacción y los medios actualmente utilizados para batir esta masa pulverulenta no permiten obtener resultados tan buenos como se desea.

10 Si, conforme a la invención, se confiere el estado fluidificado al conjunto de la masa en curso de polimerización, se comprueba que estos inconvenientes desaparecen, y que se obtienen, además, diversas ventajas que resultarán de la descripción que sigue.

15 Según un modo de puesta en práctica del procedimiento de la invención, la masa en curso de polimerización es llevada al estado fluidificado por batido en un autoclave horizontal giratorio en torno de su eje y que contiene bolitas, barras y otros cuerpos inertes del mismo género.

 El autoclave horizontal, o aparato utilizado para la realización práctica de la invención es objeto de la patente de introducción, que por desglose de la presente, deposita en esta misma fecha la propia Solicitante.

20 La velocidad de rotación comunicada al aparato tiene una influencia importante sobre la fluidificación de la masa. Es, pues, necesario hacer girar el aparato en una gama de velocidades determinada.

25 Como ha podido observar la Solicitante, esta gama de velocidades es función del diámetro del aparato, de suerte que conviene considerar más particularmente la velocidad tangencial periférica de la pared cilíndrica interna del autoclave.

30 Para una velocidad demasiado pequeña, la materia permanece en gran parte en estado compacto, sin tomar el estado fluido, de suerte que en estas condiciones los cambios térmicos son malos y los resultados desfavorables. Para autoclaves del tipo corriente en la industria, de un diámetro del orden de 50 a 100 cm, a partir de una velocidad periférica del



287181

orden de 18 m/min., una parte importante de la masa pasa al estado fluidificado y cuando se aumenta la velocidad, se obtiene rápidamente la puesta en estado fluido de la totalidad de la masa. Si se aumenta la velocidad por encima de un determinado valor, del orden de 100 m/min., la fuerza centrífuga tiende a pegar cierta parte del polvo contra la pared, bajo forma de anillos más o menos compactos, y aumentando todavía la velocidad, por ejemplo a 200 m/min. aproximadamente, la totalidad del polvo se encuentra pegada contra el cilindro.

La gama de velocidades útiles, en lo que se refiere a la invención, se extiende, pues, prácticamente, con los autoclaves considerados, desde unos 20 m/min. hasta un poco menos de 100 m/min, pero prácticamente, interesa permanecer en las velocidades pequeñas contenidas en esta zona, puesto que estas velocidades dan buenos resultados sin entrañar un consumo inútil de energía o un desgaste perjudicial de los aparatos.

Conviene observar que al principio de una operación de polimerización no hay en el autoclave más que una cantidad nula o pequeña de polímero sólido, encontrándose este último en estado de suspensión en el monómero líquido. En este medio líquido, la evacuación de calorías no presenta dificultad especial y no es necesario imponer al aparato una velocidad de rotación comprendida en la gama de velocidades definidas anteriormente y que corresponden a la fluidificación del polímero sólido. Bastará, pues, en esta fase preliminar con una velocidad de rotación mucho más lenta.

Las dimensiones, la densidad de los cuerpos inertes y su número, tienen una influencia sobre los resultados obtenidos. De un modo general, es necesario que estas variables sean elegidas de tal modo que dichos cuerpos rueden constantemente sobre la superficie del autoclave y la bañan íntegramente.

La experiencia prueba que las bolitas demasiado ligeras, es decir de demasiado poco diámetro o demasiado poca densidad, se desprenden

287181



5 durante la rotación de la pared del autoclave y tienen tendencia a irse hacia el eje del aparato. Este fenómeno hay que evitarlo y se remedia aumentando el peso de las bolitas, es decir aumentando sus dimensiones o su densidad. Sin embargo la experiencia prueba que las bolitas muy densas, pero de demasiado poco diámetro hay que evitarlas.

10 Para obtener un barrido conveniente de toda la superficie del autoclave, sobre todo si éste tiene un diámetro relativamente grande, del orden del metro, es interesante utilizar bolitas de un diámetro de 10 a 12 o incluso 15 cm., y de una densidad de al menos 6 a 7. Se pueden utilizar por ejemplo bolitas de plomo o acero o incluso bolitas huecas lastradas o no con plomo. Las bolitas pueden ser de diámetros diferentes. Una serie de bolitas es en principio suficiente, pero en el caso de que algunas bolitas saliesen de la línea generatriz del cilindro, es ventajoso prever además una o dos bolitas suplementarias, o incluso una serie
15 suplementaria. Es inútil poner un número mayor de bolitas y en particular es poco recomendable guarnecer el autoclave con varias capas de bolitas como es habitual hacerlo en los molinos de bolas.

20 El procedimiento presenta diversas ventajas con relación a los otros procedimientos de polimerización en masa. En primer lugar, se comprueba que no se forman prácticamente agregados de polímeros. Es decir que casi todo el producto que sale del autoclave al término de la operación es suficientemente fino para pasar por el tamiz de 30 mallas por pulgada (AFNOR módulo 26) y sobre este producto que pasa por el tamiz 30, una fuerte proporción del orden del 60% por lo menos y generalmente más, pasa
25 por el tamiz 60 (AFNOR 26), es decir que es "comercial".

30 Otra ventaja importante del procedimiento reside en el hecho de que permite regular con gran precisión las temperaturas de la operación. Gracias a los cambios térmicos que permite el estado fluido de la masa es fácil regular la temperatura interior del autoclave con aproximación de algunos grados, lo que conduce a obtener un producto muy homogéneo, desde



287181

5 el punto de vista de la longitud de las cadenas. Por lo demás, se puede hacer variar fácilmente la temperatura de la operación según se desee obtener un producto cuyo grado de polimerización sea más o menos elevado. Como es sabido, cuanto más elevada es la temperatura, más pequeño es el grado de polimerización. En general, el grado de polimerización se expresa por el K. Wert (K.W.) definido por Fikentscher (véase "Cellulose Chemie" 1932, tomo 13). Prácticamente los utilizadores de cloruro de polivinilo buscan productos cuyo K.W. se escale entre 55 y 70. Se obtienen fácilmente tales productos por el procedimiento de la invención y se puede regular bastante exactamente el K.W. del producto obtenido por la temperatura de la operación. Como es conocido, no hay interés en general, en proseguir la polimerización hasta el 100%, porque en la última fase se producen sobre todo bajos polímeros; si se desea, pues, un producto que contenga un pequeño porcentaje (3 a 4% solamente) de bajo polímero, es interesante detener la operación antes de la polimerización completa. En general se obtienen buenos resultados deteniendo la polimerización al 75-85% del total.

20 Otra ventaja del procedimiento reside en el hecho de que el porcentaje horario de polimerización es más elevado que en los procedimientos anteriores, lo que se traduce por una disminución de la duración de las operaciones. Como se verá en los ejemplos que siguen, las operaciones duran siempre menos de 24 horas y frecuentemente solo de 15 a 16 horas.

25 Otra ventaja de la invención consiste todavía en el hecho de que la agitación es obtenida sin agitador que reciba su movimiento desde el exterior, lo que suprime el prensa-estopas.

30 Por lo demás, se puede considerar que en el autoclave horizontal utilizado conforme a la invención, cada tramo vertical del aparato funciona como los tramos próximos, es decir que si ^{se} aumenta la longitud del aparato sin cambiar su diámetro, se aumenta la capacidad de producción sin cambiar en modo alguno las características del aparato en lo que concierne a

287181 18



los cambios térmicos, de suerte que se aumenta la productividad de la instalación sin modificar el proceso de la operación.

Como catalizador se pueden utilizar todos los catalizadores habituales de polimerización de estos compuestos de vinilo y en particular los peróxidos orgánicos como el peróxido de benzohilo.

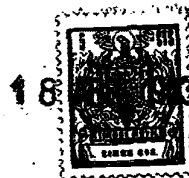
En ciertos casos puede ser interesante operar en presencia de una pequeña cantidad de diluyente que debe ser al menos parcialmente miscible con el monómero, pero no disolvente ni hinchador del polímero. Se utiliza en general entre 0 y 5% de diluyente. Como diluyente se pueden utilizar los alcoholes, en particular el metanol, así como los hidrocarburos como el propano, el butano, el éter de petróleo o incluso gases licuados como el gas carbónico líquido. En general, la utilización de los diluyentes produce una gran finura en la granulometría del producto.

A continuación se citan varios ejemplos de aplicación de la invención.

EJEMPLO 1

Se colocan previamente en el autoclave, conforme a la patente depositada en esta misma fecha por la Solicitante, 6 bolitas de acero inoxidable lastradas con granalla de plomo, de 90 mm. de diámetro y que pesan cada una 3 kgs. en una serie continua a lo largo de la generatriz inferior del cilindro. Se añade una bolita suplementaria semejante a las otras. Se introducen entonces 50 kgs. de cloruro de vinilo, 0,08% de peróxido de benzohilo y 0,2% de fosfato t-risódico, siendo estas cantidades expresadas en peso con relación al cloruro de vinilo monómero.

Estando cerrado el autoclave y asegurada la circulación de agua, el aparato es puesto en rotación a la velocidad lineal tangencial de 22 metros/minuto, siendo esta velocidad calculada para la superficie interior de la virola. La temperatura es mantenida a 58°C sin ninguna dificultad, siendo la polimerización controlable a cada instante por la sola regulación térmica de la circulación de agua.



287181

Al cabo de 17 horas, se para el autoclave y se recupera el monómero que queda, por destilación por medio de una circulación de agua a 40°C. Cuando la presión cae a ce-ro, se procede a la apertura del autoclave. Se recogen 40 Kgs. de cloruro de polivinilo bajo forma de un polvo blanco bastante fino, lo que corresponde a un rendimiento del 80% o sea un porcentaje horario medio de polimerización de 4,7%.

Esta resina, cuyo K. Wert es de 64,3 y el porcentaje de bajo polímero igual a 5,1%, posee una granulometria tal que el 61% de este polvo pasa por el tamiz AFNOR módulo 26. Su estabilidad (expresada en duración al cabo de la cual una muestra de resina que contenga el 1,5% de estearato dibásico de plomo, laminada 10 minutos a 160°C y prensada seguidamente a 200°C, dé signos aparentes de descomposición) es de 12,5 minutos.

EJEMPLO 2

a) Operando con el mismo autoclave horizontal giratorio descrito en la patente de esta misma fecha de la Solicitante, se han polimerizado 50 Kgs. de cloruro de vinilo en presencia de 0,04% de catalizador de polimerización en condiciones diferentes de velocidad tangencial y en presencia de bolitas de dimensiones y densidad variadas, manteniendo en todos los casos la temperatura en las proximidades de 60°C.

En el primer caso se utilizan, como en el ejemplo 1, bolitas de acero inoxidable, lastradas con granalla de plomo, de 90 mm. de diámetro, que pesan 3Kgs. y en número de 7.

Se efectúa la polimerización adoptando para cada operación velocidades tangenciales respectivas de 11,22 y 33 metros/minuto. Los porcentajes horarios de polimerización son, en los tres casos, sensiblemente iguales, próximos a 6-6,2% y los productos de polimerización sensiblemente análogos por lo que se refiere al K. Wert, el porcentaje de bajos polímeros y la estabilidad.

Por el contrario, estas tres resinas poseen características de



287181

granulometría muy diferentes, siendo los porcentajes de polvo que pasan por el tamiz AFNOR módulo 26, respectivamente, de 50,75 y 80% cuando la velocidad tangencial pasa de 11 metros/minuto a 22, y luego a los 33 metros/minuto.

5 b) En el segundo caso, adoptando la misma velocidad tangencial de 10 metros/minuto y una temperatura de 60°C, se utilizan sucesivamente bolitas de plomo de 18 mm. de diámetro y bolitas de madera superficialmente emplomada, de 100 mm. de diámetro.

10 Con 50 bolitas de plomo de 18 mm. de diámetro, o sea una carga total de 20 Kgs. el proceso de la operación se reveló muy laborioso, encontrándose las bolitas dispersas en toda la masa en curso de la polimerización: la temperatura no ha podido ser conservada en la proximidad de 60°C, después de la apertura del autoclave se ha comprobado la formación abundante de costras duras sobre las paredes del autoclave y bolas
15 más o menos duras en medio del polvo de polímero.

 c) Con 8 bolitas de madera emplomada, de 100 mm. de diámetro, de densidad igual a 2,92, se ha obtenido en 24 horas, con un rendimiento del 87%, o sea un porcentaje horario de polimerización de 3,6% solamente, una resina de la que el 58% pasa por el tamiz ANFOR módulo 26. La
20 proporción de costras y agregados formados en el curso de la polimerización ha sido del 10% aproximadamente, en tanto que es prácticamente nula cuando se utilizan bolitas de densidad igual, al menos, a 6,5.

EJEMPLO 3

25 En un autoclave de 2,8 m³ de acero ordinario, de igual concepción que el descrito en la patente de esta misma fecha de la Solicitante, cuyo diámetro interior es de 90 cm., se colocan dos series de bolitas de acero lastradas con plomo, de 100 mm. de diámetro y densidad igual a 9 en número de 69.

30 Se introducen 1.000 Kgs. de cloruro de vinilo y 0,02% de catalizador, medido en peso con relación al cloruro de vinilo monómero. Se

287181



pone en rotación el autoclave a la velocidad de 9-10 vueltas/minuto, o sea a una velocidad tangencial de 25,5 a 28 metros/minuto y se mantiene sin ninguna dificultad la temperatura en la proximidad de 60°C por circulación de agua en la camisa del autoclave.

5 Al cabo de 16 horas 30, la operación es detenida: después de las operaciones de desprendimiento de gases habituales, habiendo caído a cero la presión, se abre el autoclave y se recoge el polímero que se presenta bajo forma de un polvo muy fino. Se recogen así 780 kgs. de cloruro de polivinilo, lo que corresponde a un porcentaje horario de polimerización de 4,7%. La resina tiene un K. Wert de 63,3, un porcentaje de bajo polímero de 4,2% y una estabilidad a 200°C de 15 a 17 minutos, estabilidad determinada como queda dicho más arriba.

15 Desde el punto de vista granulometría, el 65% del polvo pasa por el tamiz AFNOR módulo 26 y la cantidad de costras y agregados formados en el curso de la polimerización es inferior al 0,5%.

EJEMPLO 4

20 En el autoclave horizontal de acero inoxidable, cargado con 7 bolitas de acero inoxidable lastradas con plomo, descrito en la patente de esta misma fecha de la Solicitante, se introducen 50 kgs. de cloruro de vinilo y 0,04% de catalizador.

25 Se hace girar el autoclave a la velocidad circunferencial de 22 metros/minuto y se mantiene la temperatura a las proximidades de 57°C. Se obtienen en 11 horas 30 minutos con un rendimiento del 70%, o sea con un porcentaje horario de polimerización ligeramente superior al 6%, un polímero de K. Wert elevado, igual a 65,8 cuyo porcentaje de bajos polímeros es inferior al 4%.

30 Operando en las mismas condiciones pero a la temperatura de 65°C. en lugar de 57°C, se obtiene en 8 horas 50 con un rendimiento del 62%, o sea con un porcentaje horario de polimerización del orden del 7%, un polímero de K. Wert relativamente bajo, igual a 59,3 y cuyo porcentaje de bajos polímeros alcanza el 5,7%. Durante la operación, pese a la temperatura



287181

demasiado elevada adoptada para obtener un producto de peso molecular pequeño, no se ha producido ningún entorpecimiento de la polimerización y el mantenimiento de la temperatura es llevado a cabo sin dificultad. Esta es por lo demás la razón por la cual el porcentaje de bajos polímeros permanece razonable, poco alejado en suma del polímero obtenido a 57°C.

EJEMPLO 5

Se introducen en el autoclave horizontal giratorio cargado de bolitas, descrito en la patente de esta misma fecha de la Solicitudante, 47,5 kgs. de cloruro de vinilo y 2,5 kgs. de éter de petróleo, o sea el 5% en peso del monómero. Se añade 0,04% de catalizador y se procede a la polimerización del modo habitual, manteniendo la temperatura en las proximidades de 60°C y la velocidad tangencial de rotación a 22 metros/minuto. Al cabo de 15 horas y 15 minutos, se obtiene, con un rendimiento del 72%, o sea con un porcentaje horario de polimerización de 4,7%, una resina muy fina, de K. Wert igual a 61,9 y cuyo porcentaje de bajos polímeros es del 5,2%. De esta resina el 83% pasa por el tamiz AFNOR módulo 26. No se advierte, sobre las paredes del autoclave, la presencia de ninguna costra o agregado cualquiera, pudiendo el aparato ser seguidamente vuelto a poner en marcha para una nueva operación. El éter de petróleo se elimina muy fácilmente en el momento del desprendimiento de gases y cuando el polímero sale del autoclave. La estabilidad de la resina a la prensa es de 10 a 12,5 minutos a 200°C.

Se ha explicado precedentemente que para obtener productos que contengan un pequeño porcentaje de bajos polímeros, es interesante interrumpir la operación antes de la polimerización completa, siendo separada la cantidad más o menos importante de monómero restante al término de la operación del polvo de polímero formado y recuperada por destilación y condensación, siendo mantenido el autoclave a una temperatura relativamente elevada y siendo enfriado el condensador por bajo del punto de ebullición del monómero que hierva a menor temperatura.



287181

La destilación del o de los monómeros puede efectuarse irromov-
lizando el autoclave, pero en este caso, el polvo de polímero pierde su
estado fluidificado y se amontona en la parte inferior del aparato, en
cuanto el autoclave cesa de girar. En estas condiciones los vapores de
5 monómeros de las partes profundas de la masa no pueden escapar hacia el
circuito de condensación y la destilación se hace cada vez más difícil.
Se está, pues, obligado a desempalmar el circuito de condensación y hacer
de nuevo girar el autoclave para renovar las superficies en la masa del
polímero, y volver a iniciar la destilación como precedentemente. Cuando
10 la cantidad de monómero a eliminar representa el 15 al 25% de la carga
total, hay que proceder de 4 a 6 veces a las operaciones alternadas de
empalme y desempalme del circuito de condensación, de destilación y de ro-
tación del autoclave, lo que en definitiva aumenta la duración total de
la operación de polimerización.

15 Se puede, según la invención, facilitar en gran medida la des-
tilación del o de los monómeros residuales y reducir la duración de la o-
peración proveyendo al autoclave de un órgano de evacuación cuyo orificio
u orificios de entrada se abren exclusivamente en la parte del recinto del
autoclave situada por encima del nivel del polvo de polímero fluidificado,
20 gracias a lo que la evacuación del o de los monómeros residuales puede ser
efectuada manteniendo el autoclave en rotación y el estado fluidificado
de la masa del polímero.

Según una forma de realización particularmente ventajosa, el
dispositivo de evacuación comprende un tubo acodado cuyo extremo de sali-
25 da del monómero está situado por encima del nivel del polvo de polímero
fluidificado y que pasa a través de un fondo del autoclave según el eje
de éste último para empalmarse al circuito de condensación.

Para asegurar la obturación del tubo de evacuación durante la
polimerización y para evitar todo riesgo de taponamiento de éste por el
30 polímero, el extremo inferior de dicho tubo puede ser cerrado antes de la

287181



carga del autoclave por un pallette de estanqueidad. En el momento en que se deba proceder a la destilación del o de los monómeros, se rompe este pallette, por ejemplo por presión de un gas inerte, nitrógeno en particular. El monómero se expande entonces a través del tubo hacia el circuito de condensación y la destilación del monómero se efectúa así sin que la rotación del autoclave haya sido interrumpida.

El tubo de evacuación y su pallette de estanqueidad permiten además asegurar la seguridad de marcha en el curso de la polimerización. El pallette de estanqueidad se encuentra en efecto mantenido de modo permanente por fuera de las fases líquidas y/o sólidas y no peligra ser recubierto por costras de polímero, capaces de dificultar su funcionamiento, como puede producirse cuando este pallette de estanqueidad se encuentra fijo exteriormente al autoclave, al extremo de una tobera solidaria de uno de los fondos y entrando en contacto con el polímero en cada revolución del autoclave.

En fin, el tubo de evacuación puede procurar una unión permanente entre el interior y el exterior del autoclave y permite asegurar ciertos controles de la polimerización con una precisión más grande que los aparatos fijos sobre las paredes del autoclave. Se hace así posible controlar a cada instante la temperatura reinante en el interior del autoclave e incluso registrarla. Las operaciones de polimerización pueden entonces ser mejor conducidas, lo que se traduce, como es sabido, por la obtención de polímeros más homogéneos y de granulometría mejorada.

Se puede también utilizar el tubo de evacuación para soportar los indicadores de nivel, utilizables en particular durante el llenado del autoclave por el o los monómeros. En el caso en que el tubo esté cerrado por un pallette de estanqueidad, estos indicadores de nivel serán del tipo de aquellos cuyo funcionamiento es eléctrico y basado sobre la diferencia de conductibilidad térmica de una pared metálica según que



287181
ésta se encuentre bañada por un líquido o por un gas.

NOTA

En resumen, esta patente de introducción se contrae a las siguientes reivindicaciones:

5 1ª) Un procedimiento de fabricación por polimerización en masa de termoplásticos, caracterizado porque consiste en asegurar la fluidificación de la totalidad de la masa en el curso de la polimerización.

10 2ª) Un procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las condiciones de la indicada fluidificación se reúnen, eventualmente se satisfacen, a partir del momento en que una cantidad apreciable de polímero sólido aparece en la masa en reacción.

15 3ª) Un procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la repetida fluidificación es obtenida por puesta en movimiento de la masa reaccional en presencia de cuerpos inertes libres, que permanecen estacionarios, eventualmente prácticamente estacionarios.

20 4ª) Un procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el porcentaje horario de polimerización es controlado operando sobre la temperatura de la masa en reacción, en particular por regulación del calor tomado en el aparato de reacción por un fluido refrigerante en circulación.

25 5ª) Un procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque las características del producto son controladas operando sobre los factores de dicha fluidificación, en particular sobre la velocidad de movimiento de la masa reaccional.

30 6ª) Un procedimiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la operación es detenida antes de la polimerización completa, en particular cuando la polimerización alcanza aproximadamente del setenta y cinco al ochenta y cinco por ciento del total.

m 7ª) Un procedimiento, según la reivindicación 6ª, caracterizado porque, una vez detenida la polimerización, el, eventualmente los monómeros son recuperados por destilación ejecutada en varias operaciones, eventu-1..

287181



tualmente, de preferencia, en una sola operación.

5 8ª) Un procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción tiene lugar en un autoclave horizontal giratorio en torno de su eje y en el que se colocan cuerpos inertes li- bres, tales como bolitas, barras y similares, siendo ajustada la veloci- dad de rotación y/o las dimensiones y pesos de los cuerpos inertes para obtener la fluidificación de la masa.

10 9ª) Un procedimiento, según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la velocidad de rotación de dicho autoclave es regulada para que la velocidad tangencial periférica de su pared cilíndrica interna esté comprendida entre veinte y cien metros por minuto y, preferentemente, en- tre veinte y treinta metros por minuto.

15 10ª) Un procedimiento, según las reivindicaciones 8ª y 9ª, carac- terizado porque se emplean bolitas, como cuerpos inertes libres, siendo el diámetro de dichas bolitas del orden de cinco a quince centímetros y su densidad del orden de seis a siete.

20 11ª) Un procedimiento, según las reivindicaciones 8ª a 10ª, ca- racterizado porque se utilizan bolitas dispuestas en una, eventualmente en un número restringido de series.

12ª) "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION POR POLIMERIZACION EN MASA DE TERMOPLASTICOS", según queda descrito y reivindicado en la pre- cedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 15 páginas mecano- grafiadas.

Madrid, 18 ABR. 1963

PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY SAINT - GOBAIN

