



304179

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años

a favor de WERNER & PFLEIDERER

con domicilio en Theodorstrasse, 10- STUTTGART-FEUERBACH
(Alemania)
de nacionalidad Alemana

por DISPOSITIVO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE POLI-
MERIZADOS.

de la que es inventor, Dr. Gerhard ILLING

Reivindicándose la prioridad de la Patente depositada
en Alemania el 20 de Septiembre de 1.963 bajo el núme-
ro B 73.582 IVd/39c.



304179

La presente memoria se refiere, a un nuevo dispositivo especialmente ideado para la fabricacion continua de polimerizados de composiciones etilénicamente insaturados polimerizables que en una temperatura ambiente son sólidos o líquidos, y conforme a un procedimiento en el que esencialmente se efectúa tal polimerización continua de los monómeros en un tubo de reacción que tiene un dispositivo de extracción forzosa. En principio, comprimiendo la preparación mezclada a temperatura conveniente del ambiente, consistiendo tal preparación en los monómeros, iniciadores de polimerización, y otros adiconamientos efectuados en el tubo de reacción a una presión de 10 hasta 1000 atm. polimerizándola a temperaturas progresivas desde 100 hasta 300°C.

El, polímero fundido, es sometido posteriormente al efecto de fuerzas de separación hasta conseguir el deseado peso medio molecular del polimerizado. Por último de este polimerizado se eliminan convenientemente las partes volúbles que todavía presenten, mediante una presión reducida.

Siguiendo este procedimiento sucintamente descrito, se logra la fabricación continua de polimerizados, con el dispositivo citado, el cual está compuesto esencialmente por un tubo de reacción calentable y refrigerable por zonas, con dispositivos para la aportacion o conduccion del preparado de polimerizacion de la entrada, con dispositivos para el cambio de la velocidad de extracción, así



304179

como la sección transversal en la parte central del tubo de reacción, circunstancialmente con dispositivo para la agregación de adiciones para la fusión del polimerizado, con dispositivos para la evaporación de partículas volubles (monómeros y oligómeros) en la parte final del tubo de reacción, un dispositivo de extracción forzosa, conjunto fuera del tubo de reacción para la colocación unilateral del dispositivo de extracción forzosa y dispositivos para el accionamiento sin escalones regulable del dispositivo de extracción forzosa.

El tubo de reacción calentable y refrigerable ha de ser convenientemente de acero afinado fabricado de tal manera para que pueda resistir presiones, sobre todo en las zonas de cinta, hasta 1000 atm. y temperaturas hasta 400°C. El tubo puede consistir de una sola pieza, puede ser, sin embargo, también de varias piezas, que pueden tener convenientemente distintos diámetros y que están unidas entre sí por ejemplo mediante bridas coaxiales o anguladas, preferentemente en el ángulo de 90°. La longitud conveniente del tubo de reacción depende de la velocidad de la polimerización deseada y de las deseadas características del polimerizado.

Tubos de reacción adecuados tiene por ejemplo un diámetro interior de 100 hasta 500 mm y una longitud de 1 a 4 m.

Como dispositivos para la Administración del



304179

preparado de polimerización en la boca de entrada del tubo de reacción, son adecuadas las caracolas de dosificación corrientes en el mercado, +
5 pesas de cinta de dosificación o ranuras de agitación.

como dispositivos para la variación de la sección transversal en la parte central del tubo de reacción, son adecuados por ejemplo carillos de graduación regulables sin escalones, de manera que
10 se forme una rendija regulable entre los cigüeñales helicoidales rotantes y los carillos de graduación. Tales carillos graduables en los extruders comerciales son conocidos por ejemplo de la Casa Werner & Pfleiderer, Stuttgart para la ZSK
15 53/1600. Los gradientes de velocidad regulable
$$G = \frac{\text{velocidad de rotación}}{\text{ancho de la rendija}}$$
 (descrito en "Processing of Thermoplastic Material" de Bernhardt, Reinhold Publishing Corp., New York 1559, págs. 9, 65, 255 hasta 258) están entre 1000 y 10 000 seg.⁻¹.

20 Para un tubo de reacción coaxial está indicada como dispositivo de extracción forzosa, especialmente una combinación de dos cigüeñales helicoidales desengranándose entre sí con segmentos intercambiables, que posibilitan en la "zona de fusión",
25 mediante una reducción de una elevación de marcha una compresión de 1:2 hasta 1:5 y que están equipados, además, en la zona de la polimerización con tacos de discos excéntricos, de manera que la superficie de la mezcla a polimerizar queda mantenida
30 muy grande y el volumen muy reducido. Con ello



304179

se consigue también, que la mezcla es intensiva-
mente amasada en reducido rendimiento de extrac-
ción forzosa. En la zona de cinta han sido aco-
plados discos cónicos en los cuales penetran los
5 carillos de regulación de la carcasa. En las zo-
nas salientes están colocados convenientemente seg-
mentos helicoidales con gran elevación de marcha,
que permiten una fuerte expansión de la fusión del
polimerizado. Entre las zonas saliente de gases,
10 se ha instalado convenientemente un segmentos heli-
coidal con una pequeña elevación de marcha la com-
presión de la fundición del polimerizado. El ci-
güeñal helicoidal de la zona repartidora es equipa-
do favorablemente con un segmento cortado elevada-
15 mente con una muy reducida elevación para la es-
tructura y una presión exprimidora suficientemen-
te alta.

Cuando el tubo de reacción es angulado, por
ejemplo mediante unión de tres piezas de tubo en
20 un ángulo de 90°, entonces se empleará convenien-
temente para cada pieza de tubo un dispositivo de
extracción forzosa y un dispositivo aparte para el
accionamiento del dispositivo de extracción for-
zada.

25 A veces basta también como dispositivo de ex-
tracción forzosa, solamente un cigüeñal helicoidal,
mientras que en los casos, en los cuales quedan li-
beradas grandes calores de reacción, es convenien-
te una combinación de tres o cuatro cigüeñales he-
30 licoidales. La velocidad de rotación de los cigüe-



104179 18 SEP 1947

ñales helicoidales ha de ser convenientemente variable entre 10 y 300 revoluciones por minuto. Ciguñales helicoidales adecuados, pueden consistir por ejemplo de un núcleo cilindrico, en el cual es-
5 tán montados y asegurados contra torsiones, segmentos, cajas helicoidales, discos excéntricos o discos cónicos con distintos diámetros y elevaciones. Ellos pueden consistir, empero, también en perfiles de husillos, unidos entre sí, por ejemplo con
10 cierres de bayoneta.

Como cojinetes son adecuados por ejemplo los cojinetes de presión de los extruders.

Como dispositivo para el accionamiento regulable sin escalones del dispositivo de extracción
15 forzosa, son adecuados por ejemplo, motores eléctricos.

El accionamiento motorizado se efectúa convenientemente con rendimientos de propulsión hasta 10 kw con un motor eléctrico de regulación, en
20 rendimientos de propulsión hasta 50 kw con un motor eléctrico trifásico en unión con un engranaje regulador y en rendimientos de propulsión mayores, con un motor de corriente continua con resistencia de un juego Leonard.

25 Para el calentamiento y la refrigeración del tubo de reacción, son adecuados los conocidos dispositivos como calefacción con resistencia, de inducción, de líquidos o gas, refrigeración con líquidos, con gas o vapor de agua (aire que contiene vapor de agua).
30



304179

18

A continuación se hará una detallada descripción del dispositivo aludido, con referencia a los planos que se acompañan en los que se representa a simple título de ejemplo, no limitativo, una forma preferente de realización susceptible de todas aquellas variaciones de detalle que no supongan una alteración fundamental de las características esenciales del mismo.

En dichos planos se ilustra:

10 En la figura 1: Un dispositivo para la realización del invento con monómeros que tienen en temperatura ambiente partículas sólidas y cuyos polimerizados poseen viscosidades bajas.

15 En la figura 2: Un dispositivo para polimerización de monómeros líquidos en temperatura ambiente.

Según el ejemplo de ejecución representado, un tubo de reacción calentable y refrigerable por zona 1, posee preferentemente en toda su longitud, el mismo diámetro interior. El abarca dos cigüeñales helicoidales 2 y 3 que sirven como dispositivo de extracción forzada, los cuales están con ayuda de los cojinetes 4 fuera del tubo de reacción colocados unilateralmente y que son giratorios en el mismo sentido con el accionamiento motorizado regulable sin escalones 5. Los cigüeñales helicoidales 2 y 3 consisten en los segmentos 6 hasta 17, cuyas elevaciones son distintas. Por ello se consigue, que la mezcla del polimerizado es extraída continuamente con distintas velocidades a través del tu-

20

25

30



304179

bo de reacción; En la figura 1, consisten los
segmentos de varias cajas helicoidales, discos
cónicos y bloques de amasar con discos excéntricos.
Después de los procesos que se desarrollan
dentro de los segmentos durante la realización
del procedimiento según el invento, pueden dis-
tinguirse las llamadas "zonas". El segmento 5 evi-
ta la entrada de la mezcla de reacción en el impulso m-
motorizado 5. Segmento 7 (zona de relleno) sirve
para el transporte de la mezcla de polimerización
en la "zona de fundición o fusión", en la cual los
segmentos 7 y 8 para la condensación de la mezcla
de polimerización están formados como cajas heli-
coidales con pequeñas elevaciones de marcha. La zo-
na de polimerización es formada por los segmentos
9 hasta 12. El segmento 9 consiste de discos ex-
céntricos para la distribución de la fusión poli-
merizante para una película. El segmento 10 sirve
solamente para el transporte de la mezcla de reac-
ción polimerizante en el bloque de amasar consis-
tente en discos excentricos (segmento 11). El seg-
mento 12 (final de la zona de polimerización) posee
pequeñas elevaciones de marcha para la construcción
de una presión de la fusión viscosa. El segmento 13
representa la zona de "cinta". El segmento está for-
mado de tal forma, que en los cigüeñales cilíndricos
se han deslizado discos cónicos y el tubo de reac-
ción es previsto con carillos de graduación regula-
bles sin escalones, de la manera conocida, de modo
que se forma una rendija graduable entre los cigüe-



304179

18

ñales helicoidales rotantes y los carillos de graduación. En esta zona de "cinta" el polimerizado es expuesto, según la viscosidad, del número de revoluciones del helicoidal y de la anchura de la rendija a las fuerzas de "cinta" (Scherkraft) presentándose con ello la deseada viscosidad de fusión del polimerizado. La zona eliminadora de gases para la eliminación de partículas volubles (segmentos 14, 15 y 16) consiste en dos tubos de salida de gas, en los cuales las cajas helicoidales tienen una gran elevación de paso y, y una caja helicoidal intercalada con un reducido paso de elevación. Los segmentos 14 y 16 son cerrados contra el segmento 15 (zona de compresión) contra la entrada de gas. En el segmento 17, acoplado al segmento 16 (zona de extracción) llevan los cigüeñales cajas helicoidales verticalmente cortadas con una muy reducida elevación de paso. En este segmento pueden colocarse conocidos dispositivos de formación, como cabezas de toberas con uno de los distintos taladros de perfiles, para la producción de hilos, tubos, barras, cintas, etc. o un dispositivo de fundición a chorro.

Para la polimerización de monómeros líquidos en temperatura ambiente, sirve ventajosamente un dispositivo como el reproducido en la Fig. 2.

El tubo de reacción calentable y refrigerable por zonas (19, 20, y 21) consiste en tres piezas de tubo unidas fijamente entre sí con distintos diámetros interiores. Las piezas de tubo están unidas en el ángulo de 90°. Las piezas de tubo envuelven



siempre dos cigüeñales helicoidales en forma de
segmentos y que sirven para la extracción o trans-
porte forzado, 22-23, 24-25, 26-27 que son gira-
torios en el mismo sentido con ayuda de los coji-
netes 28, 29 y 30 fuera de las piezas de tubo 19-21
5 que forman el tubo de reacción, soportados unila-
teralmente y con accionamiento motorizado regula-
ble sin escalones 31, 32 y 33.

Los cigüeñales helicoidales 22 y 23 consis-
10 ten en los segmentos 34 y 35. El segmento 34 es eje-
cutado como cierre para evitar la entrada de la mez-
cla de reacción en el cojinete 28 y del acciona-
miento motorizado 31.

El segmento 35 es formado por dos cajas heli-
15 coidales con pequeña elevación de paso para presio-
nar la mezcla de reacción en la pieza del tubo 20,
cuyo diámetro interior es convenientemente o pre-
ferentemente aproximadamente 60 has6a 220 mm mayor
que el del tubo 19. La pieza de tubo 20 abraza o
20 envuelve dos cigüeñales helicoidales huecos que sir-
ve como dispositivo de extracción o transporte for-
zado 24-25, soportados unilateralmente (cojinete 29)
y accionados por motor regulable sin escalones 32.
El segmento 36 es formado como cierre de la pieza de
25 tubo contra el cojinete 29, mientras que el segmen-
to 37 lleva cajas helicoidales con elevación de pa-
so prácticamente similar para la distribución de la
mezcla de salida polimerizante para una película del-
gada. Al final de este dispositivo de extracción o
30 transporte forzado de la pieza de tubo 20, se en-



1964

3-11-64

cuentra la llamada zona de "cinta" 38. Ella consiste en una rendija graduable entre los términos estrechados cónicos de los cigüeñales helicoidales 26-27, soportados unilateralmente 30 y accionados por motor regulable sin escalones 33.

Por el segmento 39 la pieza del tubo 21 es cerrado contra el cojinete 30 contra entrada de líquido. Los segmentos 40 y 41 poseen cajas helicoidales con reducidas elevaciones de paso para la compresión del polimerizado fundido. El segmento 42 (zona desgasificadora) consiste en una caja helicoidal con gran elevación de paso para la expansión de la fusión y de un tubo desgasificador. Los segmentos 43 y 44 consisten en cajas helicoidales con reducida elevación de paso para la condensación de la fusión del polimerizado. En el segmento 44 está conectada la llamada "zona cinta" (segmento 45). El segmento 45 es ejecutado de tal manera que sobre los cigüeñales cilíndricos están colocados discos cónicos y que el tubo de reacción es previsto con carillos de graduación graduables sin escalones de la manera conocida, de modo que es formado una rendija o ranura graduable entre los cigüeñales helicoidales rotantes y los carillos de graduación. En esta zona, el polimerizado es expuesto a fuerzas "cinta", según la viscosidad, del número de revoluciones del helicoidal y de la anchura de la rendija, presentándose la deseada viscosidad de fusión del polimerizado.

El segmento 46 consiste en una caja helicoidal



30479

dal para el transporte o extracción de la fusión del polimerizado en la "zona desgasificadora". Esta es formada por el segmento 47, que consiste en una caja helicoidal con gran elevación de paso para la expansión de la fusión y de un tubo desgasificador. En este segmento 47 está acoplada una caja helicoidal con reducida elevación de paso (segmento 48) y para la exprimación de la fusión del polimerizado a través de unaplaca-tobera, con cuya ayuda el polimerizado puede transformarse en madejas de la forma acostumbrada.

Las piezas o partes indicadas en los ejemplos se refieren al peso. No siendo aclaradas las abreviaciones de las tablas 1 hasta 4 y 5, tienen su aclaración en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 1.

Según indicado en la Tabla 1, son conducidos partes A estírol, que contiene partes C disueltas en azodiisobutetácidonitrílico y partes B refrigeradas a 4 hasta 6°C de acrílnitril en el segmento 35 (según la figura 2). Por los cigüeñales helicoidales que sirven como dispositivo de transporte o extracción forzada 22 y 23, que giran con $n_1=120$ revoluciones por minuto, la mezcla de reacción es transportada en la pieza del tubo 20 dentro de 20 a 40 segundos. Las piezas de tubo 19 y 20 son calentadas de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción es aproximadamente 130 hasta 180°C a la entrada en la pieza del tubo 20. La mezcla de polimerización es transportada en capas del espesor de una

304179



folia en constante amasamiento y bajo una presión de hasta 150 atú a través del cigüeñal helicoidal 24 y 25 que gira con un número de revoluciones n_2 (HpM). Después de un tiempo de permanencia t_1 , durante el, cual se presenta una temperatura máxima T_1 , la mezcla de polimerización es prensada por una rendija (formada por los terminales agudos de los cigüeñales 24 y 25 y de la pieza del tubo 21) con la anchura b_1 en la pieza del tubo 21.

10 Esta pieza de tubo tiene una temperatura de 210 hasta 265°C. En la pieza del tubo 21, la fusión del polimerizado es transportada desde los cigüeñales helicoidales desengranándose entre sí 26 y 27, que giran con $n_3 = n_2 - 20$ /min. a una presión de 15 50 atm. en la llamada primera zona desgasificadora (segmento 42). En esta zona desgasificadora se produce una presión reducida de 40 a 100 mm Hg. y las participaciones volubles, que consisten principalmente de monómeros, son eliminadas con esta presión 20 reducida y a 200 hasta 270°C. Después de un tiempo de permanencia de aproximadamente 10 seg. en la zona desgasificadora, la fusión altamente viscosa del polimerizado que tiene una temperatura de T_2 , es prensada en la segunda llamada zona "cinta" (segmento 45), 25 en la que la anchura de la rendija es b_2 , subiendo la temperatura a T_3 y la presión a 500 atm. La fusión del polimerizado es liberada a continuación en la segunda zona de desgasificación (segmento 47) de posibles participaciones volubles existentes, produciendo en esta sección del tubo una presión redu- 30



304179

5 eida de aproximadamente 1 hasta 10 mm Hg. calen-
tando esta sección del tubo a 200 hasta 270°C. A
continuación la fusión del polimerizado es prensa-
da por una placa-tobera, conectada en el segmento
48, en forma de madejas. Las madejas son refrige-
radas y granuladas como de costumbre. Las carac-
terísticas del polimerizado son indicadas igualmen-
te en la Tabla 1. Los polimerizados son indicados pa-
ra masas de fundición a chorro y para prensar madejas.

10

EJEMPLO 2.

Según se indica en la Tabla 2, son polimeriza-
dos partes A estírol y partes B de ácido metacríli-
cometilano ester con partes C benzolperóxido como
catalizadores bajo las indicadas condiciones de reacció
15 con el dispositivo descrito en la figura 2. Al no ha-
berse citado en la Tabla las temperaturas y presio-
nes, se emplean los valores descritos en la Tabla 1.
Los polimerizados son indicados para la confección
de cuerpos con ayuda de los correspondientes dispo-
sitivos de formación.

20

EJEMPLO 3.

En la Tabla 3 se describen las condiciones pa-
ra la confección de polimerizados de partes A de es-
tírol, partes B de ácido metacrílicometilenoester
25 en presencia de 0,5 partes de cumolhidroperóxido
con el dispositivo según la figura 2 y las carac-
terísticas de los polimerizados. Al no estar cita-
das las temperaturas y presiones en la Tabla, se
emplean los valores citados en la Tabla 1. Los poli-
30 merizados son indicados para la fabricación de plan-



304179'0 SEP 1954

chas transparentes.

EJEMPLO 4.

Según indicado en la Tabla 4, se mezclan parti-
cipaciones A de estírol y participaciones B de áci-
do acrílicoamida (F_p 84-85°C) con 0,7 participa-
ciones de benzolperóxido y dosificado en el tubo de
5 polimerización 1 (Fig. 1) en el cual giran los ci-
güeñales helicoidales 2 y 3 con n_2 (RPH) al segmen-
to 7. Mezclando concienzudamente y aportando ca-
10 lor la mezcla de reacción es difundida en los segmen-
tos 7 y 8 dentro de 10 hasta 40 segundos y calen-
tado bajo compresión a aproximadamente 200 atm. a 150
hasta 180°C. En los segmentos 9 hasta 11, la mez-
cla de reacción es polimerizado en el tiempo t_1 , la-
15 minándose en el segmento 9 en una capa delgada, trans-
portado por el segmento 10 y plastificado en el seg-
mento 11 a temperatura t_1 .

En el segmento 12 el polimerizado es prensado
bajo una presión de 350 atm. en la rendija gradua-
20 ble 13 con la anchura de rendija b_1 . presentándose
se la temperatura T_2 . En el segmento 14 se produ-
ce una presión baja de 40 hasta 150 mm Hg y elimi-
nada la fusión de polimereno dentro de 3 hasta 10
seg. A continuación el polimerizado es transpor-
25 tado a través del segmento 15 en el cual se monta
una presión de aproximadamente 10 hasta 30 atu. En
la zona de desgasificación se establece una baja
presión de 5 hasta 20 mm Hg. siendo eliminadas las
participaciones volubles del polimerizado a tempe-
30 raturas T_3 . En el segmento 17, la fusión del poli-

SEP 1964



18

304179

mereno es comprimida, finalmente, a 30 hasta 50
atu y prensado en forma de perfil a través de la
placa-tobera se obtienen polimerizados con las ca-
racterísticas indicadas en la Tabla que pueden em-
5 plearse como perfiles.

EJEMPLO 5.

Participaciones o partes A de estiro1 y par-
ticipaciones o partes B de acrilnitrileno y par-
ticipaciones o partes C de ácido metacrilenoetil-
10 ester son polimerizados en presencia de 0,3 par-
tes benzolperóxido hasta las desviaciones citadas
en la Tabla 5, y prensadas en forma de perfiles.
Las características de los copolimerizados son ci-
tadas igualmente en la Tabla 5. Los productos pue-
15 den manipularse inmediatamente en cintas, planchas
o perfiles formados y sin que se levanten vitutas.

N O T A

Se reivindican como propios y nuevos para que
sean objeto de una Patente de Invencion en España,
20 por veinte años, reivindicandose la prioridad de la
Patente depositada en Alemania el 20 de Septiembre
de 1.963, bajo el nº B 73.582 IVd/39c los puntos si-
guientes:

1.- Dispositivo para la fabricación continua
25 de polimerizados, caracterizado por un tubo de reac-
ción calentable y refrigerable por zonas con dispo-
sitivos para la variación de la velocidad de extrac-
ción, así como de la sección transversal del tubo
de reacción, al ser necesario, dispositivos para el
30 transporte de adiconamientos para la fusión del po-

304.79



limerizado, dispositivos para la evaporación de partes volatizas (volubles) en la parte final del tubo de reacción, un dispositivo de extracción forzosa, cojinete fuera del tubo de reacción para el soporte unilateral del dispositivo de extracción forzosa y dispositivo para el accionamiento graduable sin escalones del dispositivo de extracción forzosa.

2.- DISPOSITIVO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE POLIMERIZADOS.

Todo conforme se describe en la memoria que antecede, se ilustra como ejemplo de ejecucion en los planos unidos a ella, asi como en las Tablas que asi mismo se acompañan, y se reivindica en su Nota.

Esta memoria consta de diez y siete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara y planos y Tablas que la acompañan.

Madrid , 18 de Septiembre de 1.964

WERNER & PFLEIDERER

P. A.

ERNESTO BOTELLA MONTOYA
P. P.



Tabla 1.

304 79

COMPONENTES INICIALES CATALISADORES CONDICIONES DE REACCION

| Relación | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------|---------------|------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|
| A (partes) | B (partes) | C (partes) | t ₁ Min. | T ₁ °C | b ₁ mm | n ₂ U/min. | T ₂ °C | b ₂ mm | T ₃ °C | |
| 90 | 10 | 0,5 | 18 | 205 | 5 | 80 | 210 | 4 | 240 | |
| 80 | 20 | 0,5 | 13 | 212 | 6 | 90 | 220 | 5 | 240 | |
| 70 | 30 | 0,5 | 9 | 220 | 6 | 120 | 230 | 6 | 245 | |
| 60 | 40 | 0,5 | 2 | 230 | 8 | 160 | 240 | 8 | 245 | |
| 50 | 50 | 0,5 | 1,6 | 235 | 8 | 240 | 240 | 10 | 250 | |
| 40 | 60 | 0,5 | 2,0 | 235 | 10 | 200 | 240 | 12 | 240 | |
| 30 | 70 | 0,5 | 1,5 | 240 | 10 | 250 | 245 | 12 | 250 | |
| 20 | 80 | 0,5 | 1,4 | 240 | 12 | 250 | 245 | 12 | 250 | |
| 10 | 90 | 0,5 | 1,3 | 245 | 12 | 250 | 245 | 12 | 270 | |
| 50 | 50 | 1,0 | 1,4 | 240 | 10 | 250 | 250 | 12 | 260 | |
| 50 | 50 | 0,2 | 2,5 | 230 | 10 | 180 | 240 | 8 | 245 | |
| 40 | 60 | 0,5 | 2,0 | 235 | 8 | 250 | 245 | 4 | 280 | |
| 30 | 70 | 0,5 | 1,5 | 240 | 8 | 250 | 250 | 5 | 285 | |
| 20 | 80 | 0,5 | 1,4 | 245 | 6 | 250 | 260 | 4 | 285 | |
| 10 | 90 | 0,5 | 1,3 | 245 | 6 | 300 | 265 | 6 | 290 | |

- x) 1. El punto de fusión de polimerización es medido en el Banco "Kofler" (Sorenson-Campbell, Métodos preparativos de la química de polimerenos, Editorial Chemie 1962, págs. 50-52).
- x) 2. El valor K es medido según la "QUIMICA DE CELULOSAS" 13 de Fikentscher, pág. 58 (1932) en dimetilformamida (DMF), (véase también Sorenson Campbell, Métodos preparativos de la química de polimerenos, págs. 37 hasta 40).



h = claro
t = transparente
lt = ligeramente turbio
o = opaco.

304179

CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO DE REACCION.

| Punto de fusión ^{x)} 1 de polimereno Ts oC. | Valor K ^{x2)} | Aspecto |
|--|------------------------|---------|
| 102 | 65 | h + t |
| 110 | 78 | h + t |
| 118 | 75 | lt + d |
| 124 | 76 | lt + d |
| 140 | 75 | o + d |
| 152 | 97 | o + d |
| 170 | 91 | o |
| 180 | 97 | o |
| 190 | 95 | o |
| 142 | 76 | o + d |
| 138 | 70 | o + d |
| 153 | 74 | o + d |
| 168 | 73 | o |
| 175 | 75 | o |
| 185 | 72 | o |



Tabla 2. 304179

| <u>Componentes iniciales</u> | | <u>Catalizadores</u> | | <u>Condiciones de reacción.</u> | | | | |
|------------------------------|---------------|----------------------|---|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------|--------------------------|
| A (partes) | B (partes) | C (partes) | Parte del tubo 21 Temperatura (°C) | t ₁ Min. | T ₁ °C | b ₁ mm | n ₁ | n ₂ U/min. |
| 90 | 10 | 0,5 | 180-200 | 19 | 180 | 3 | 100 | 50 |
| 80 | 20 | 0,5 | 180-200 | 18 | 185 | 3 | 100 | 60 |
| 70 | 30 | 0,5 | 190-210 | 18 | 190 | 4 | 100 | 70 |
| 60 | 40 | 0,5 | 200-210 | 12 | 200 | 4 | 100 | 80 |
| 50 | 50 | 0,5 | 210-220 | 10 | 210 | 6 | 100 | 90 |
| 40 | 60 | 0,5 | 220-230 | 7 | 220 | 7 | 100 | 120 _i |
| 30 | 70 | 0,5 | 225-240 | 3 | 225 | 9 | 100 | 150 |
| 20 | 80 | 0,5 | 240-250 | 2,5 | 230 | 10 | 100 | 160 |
| 10 | 90 | 0,5 | 240-250 | 2,0 | 230 | 10 | 100 | 170 |
| 10 | 90 | 0,7 | 240-250 | 2,0 | 235 | 10 | 100 | 180 |

x) 1. El punto de fusión de polimerización es medido en el Banco Kofler" (Sorenson-Campbell, Métodos preparativos de la química de polimerenos. Editorial Chemie 1962, págs.50-52).

x) 2. El valor K es medido según la "Química de celulosas" 13 de Fikentscher, pág. 58 (1932) en dimetilformamida (DMT) (véase también Sorenson-Campbell, Métodos preparativos de la química de polimerenos, págs. 37 - 40).

t = transparente (vidrioso)

lt = ligeramente turbio

d = transparente (clareando)

o = opaco.



3

Características de los productos de reacción.

| $n_3 = n_2 + 20$ | T_2 °C | b_2 mm | T_3 °C | Punto de fusión polimerización °C | $x)1$ Valor $K^x)2$ | Aspecto. |
|------------------|-------------|-------------|-------------|---|---------------------|----------|
| | 180 | 3 | 200 | 84 | 56 | t |
| | 185 | 3 | 210 | 98 | 56 | t |
| | 190 | 5 | 220 | 105 | 56 | lt |
| | 205 | 5 | 225 | 115 | 57 | lt |
| | 212 | 6 | 225 | 152 | 56 | d |
| | 225 | 6 | 240 | 158 | 55 | d |
| | 230 | 6 | 260 | 162 | 53 | d, o |
| | 240 | 6 | 270 | 144 | 55 | o |
| | 240 | 6 | 280 | 148 | 54 | o |
| | 240 | 10 | 255 | 152 | 60 | o |



Tabla 3.

| Componentes iniciales | | | condiciones de reacción. | | | | | | |
|-----------------------|---------------|---|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------|--------------------------|--|----------------------|
| A (partes) | B (partes) | Pieza del tubo Z ₁ Temperatura (°C) | t ₁ Min. | T ₁ °C | b ₁ mm | n ₁ | n ₂ U/Min. | n ₃ = n ₂ +20 | T ₂ °C |
| 100 | 0 | 180-200 | 20 | 180 | 4 | 100 | 30 | | 180 |
| 90 | 10 | 180-200 | 9 | 210 | 4 | 100 | 70 | | 185 |
| 80 | 20 | 190-210 | 7 | 215 | 4 | 100 | 90 | | 190 |
| 70 | 30 | 200-210 | 6 | 220 | 4 | 100 | 100 | | 200 |
| 60 | 40 | 210-220 | 5 | 220 | 4 | 100 | 110 | | 205 |
| 50 | 50 | 210-220 | 4,5 | 225 | 4 | 100 | 120 | | 210 |
| 40 | 60 | 220-230 | 4,0 | 230 | 4 | 100 | 130 | | 220 |
| 30 | 70 | 220-230 | 4,0 | 230 | 4 | 100 | 130 | | 220 |
| 20 | 80 | 230-240 | 3,7 | 235 | 4 | 100 | 140 | | 230 |
| 10 | 90 | 240-250 | 3,0 | 235 | 4 | 100 | 150 | | 240 |
| 0 | 100 | 250-260 | 2,5 | 240 | 4 | 100 | 160 | | 250 |

x1) El punto de fusión de polimereno es medido en el "Banco Kofler" (Sorenson-Campbell, Métodos preparativos de la química polimerena, Editorial Chemie 1962, págs. 50-52).

x2) El valor-K es medido según la "Química celulosa" 13 de Fikentscher, pag, 58(1932) en dimetilformamida (DMF), (véase también Sorenson Campbell, Métodos preparativos de la química polimerena, págs. 37-40).

g = vidrioso

lt = ligeramente turbio

d = transparente

o = opaco.



Tabla 4. 304179

Producto inicial. Condiciones de reacción.

| A (partes) | B (partes) | t ₁ Min. | T ₁ °C | b ₁ mm | n ₂ U/Min. | T ₂ °C | T ₃ °C |
|---------------|---------------|------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| 90 | 10 | 16 | 205 | 5 | 100 | 240 | 210 |
| 80 | 20 | 9 | 220 | 5 | 150 | 250 | 225 |
| 70 | 30 | 5 | 230 | 5 | 200 | 270 | 250 |
| 60 | 40 | 2 | 240 | 5 | 300 | 280 | 255 |
| 50 | 50 | 1,9 | 240 | 5 | 300 | 285 | 260 |
| 40 | 60 | 1,7 | 245 | 5 | 300 | 290 | 270 |
| 30 | 70 | 1,5 | 245 | 5 | 300 | 300 | 270 |
| 20 | 80 | 1,3 | 250 | 5 | 300 | 300 | 280 |
| 10 | 90 | 0,8 | 270 | 5 | 300 | 310 | 285 |
| 0 | 100 | 0,5 | 280 | 5 | 300 | 320 | 300 |

x) El punto de fusión es medido en el "banco Kofler" (Sorenson-Campbell, Métodos preparativos de la Química polimerena, Editorial Chemie 1962, págs. 50- 52.)

- g = vidrioso
- lt = ligeramente turbio
- d = transparente
- o = opaco
- w = blanco



304179

Partes volubles
de VA1 y VA2

Características del producto de reacción

| | Punto de fusión x) del polimereno °C | Aspecto |
|------|--|---------|
| 11,8 | 145 | g |
| 0,2 | 150 | lt |
| 8,9 | 160 | lt |
| 7,5 | 165 | lt |
| 1,8 | 170 | lt |
| 3,3 | 172 | d |
| 8,1 | 175 | d |
| 5,3 | 178 | o |
| 6,6 | 185 | o |
| 5,3 | 220 | w |



Tabla 5. 304179

| Componentes iniciales | | | Condiciones de reacción | | | | | | |
|-----------------------|---------------|---------------|-------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| A (partes) | B (partes) | C (partes) | t ₁ min. | T ₁ °C | b ₁ mm | n ₂ U/Min. | T ₂ °C | b ₂ mm | T ₃ °C |
| 30 | 40 | 30 | 12 | 205 | 7 | 90 | 210 | 7 | 220 |
| 20 | 40 | 40 | 17 | 190 | 7 | 50 | 200 | 7 | 210 |
| 40 | 30 | 30 | 18 | 180 | 10 | 50 | 200 | 10 | 200 |
| 50 | 20 | 30 | 18 | 180 | 7 | 50 | 200 | 7 | 200 |
| 20 | 60 | 20 | 18 | 180 | 7 | 50 | 200 | 7 | 200 |
| 30 | 10 | 60 | 24 | 195 | 7 | 40 | 205 | 7 | 205 |
| 0 | 30 | 70 | 28 | 200 | 7 | 30 | 210 | 7 | 210 |

x1) El punto de fusión de polimereno es medido en el "Banco Kofler" (Sorenson-Campbell, Métodos preparativos de la química polimerena, Editorial Chemie 1962, págs. 50-52).

x2) El valor K es medido según la "Química celulosa" 13, de Fikentscher, pág. 58 (1932) en dimetilformamida (DMF), véase también Sorenson Campbell, Métodos preparativos de la química polimerena, págs. 37-40).

- gt = amarillento turbio
- wt = blanco turbio
- d = transparente

304.79



Características del producto de reacción.

| Punto de fusión x1) °C | Valor K x2) | Aspecto |
|---------------------------|-------------|---------|
| 145 | 78,3 | gt |
| 130 | 76,7 | wt |
| 135 | 82,2 | d |
| 140 | 74,7 | gt |
| 135 | 76,5 | gt |
| 160 | 78,4 | ε |
| 165 | 79,5 | ε |



304179

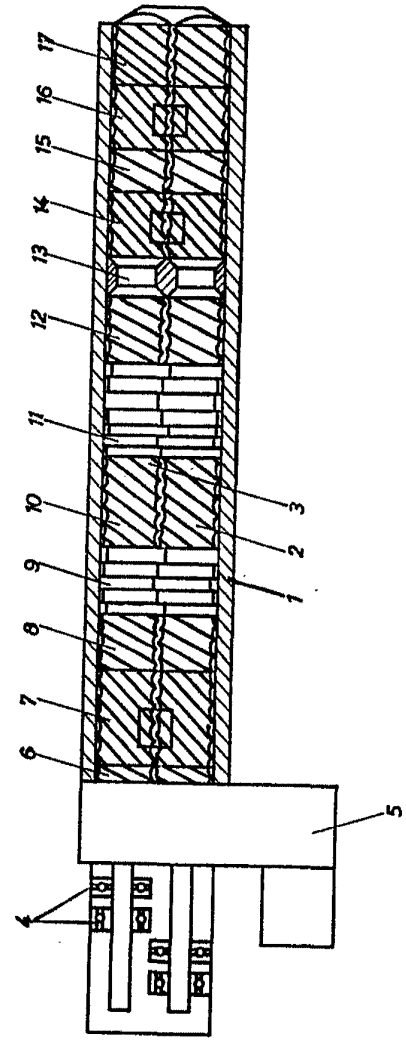


Fig. 1

ESPAÑA VARIABLE
 Madrid 18 SEP 1954
 P. A.
 ERNESTO BOTELLA MONTOYA
 P. P.

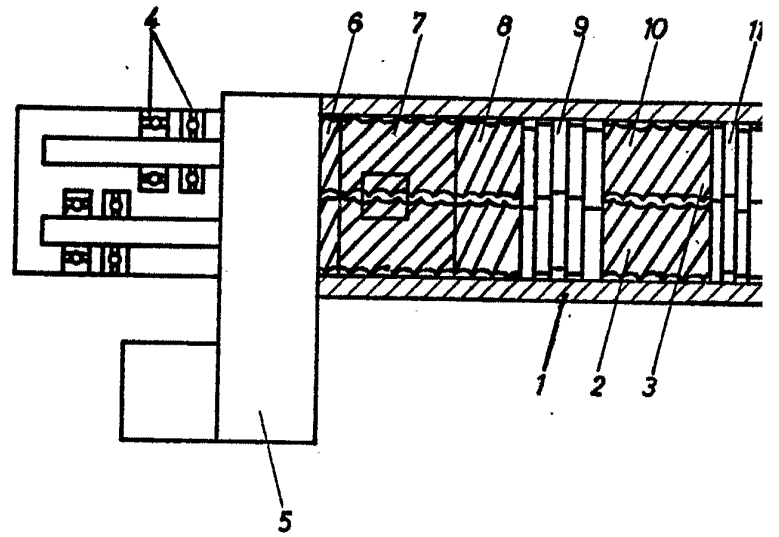


Fig. 1

18



304179

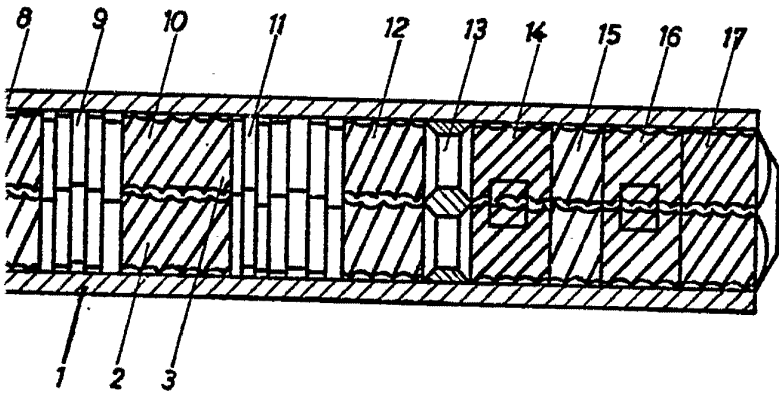


Fig. 1

ESCALA VARIABLE
Madrid 18 SEP 1934
P. A.
ERNESTO BOTELLA MONTOYA
P. P.



304179

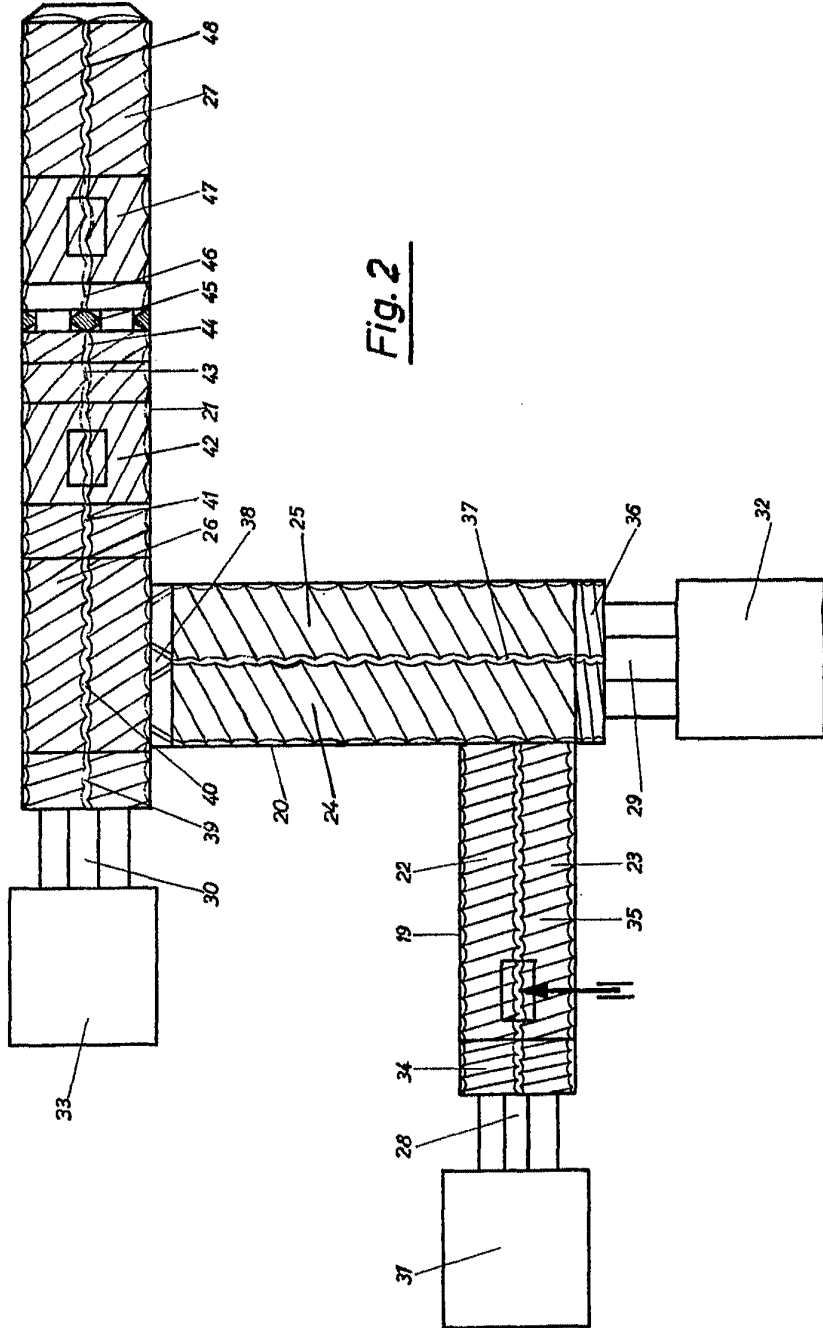
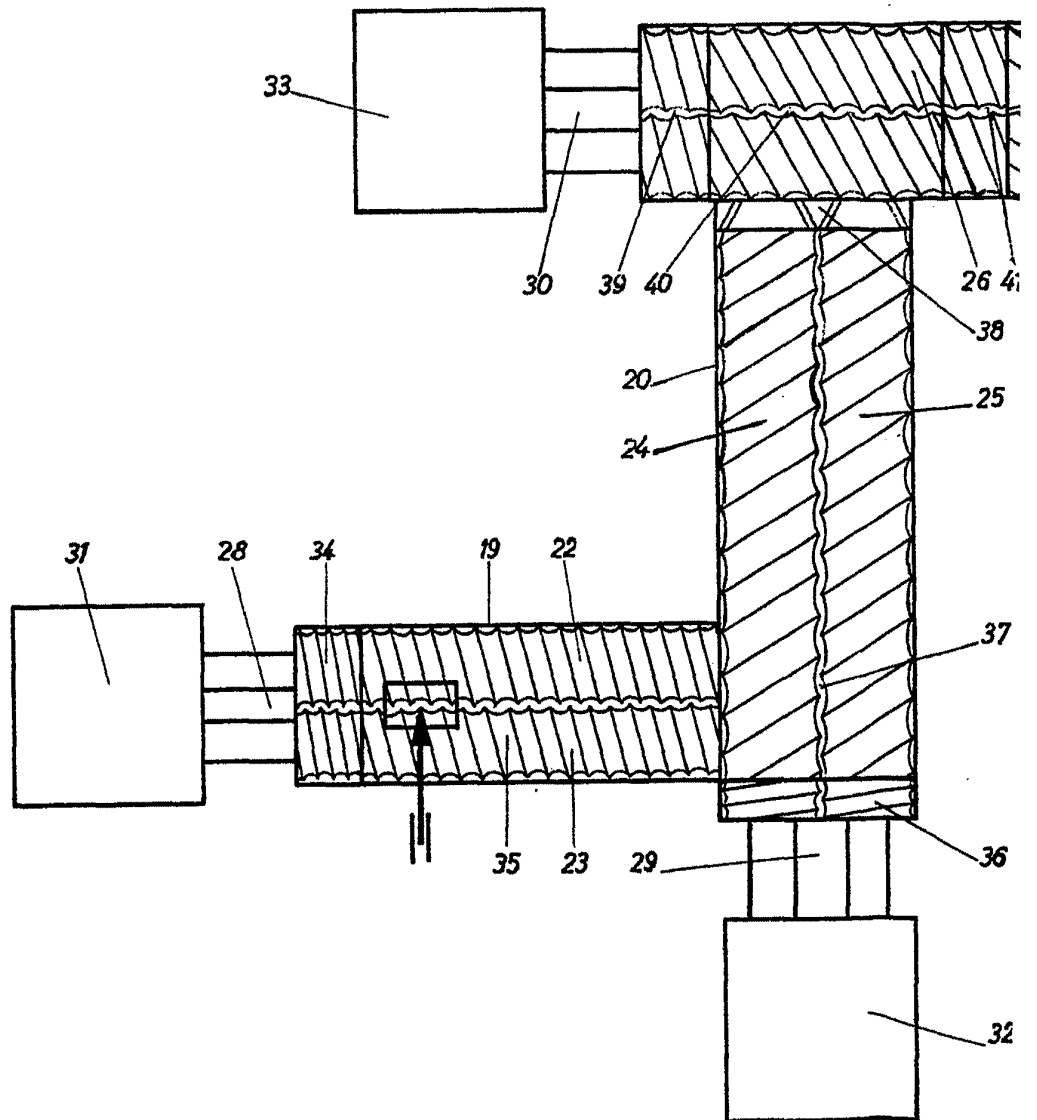


Fig. 2

ESPAÑA VARIABLE
Madrid 18 SEP 1964

ERNESTO BOTELLA MONTOYA
P. P.





304179

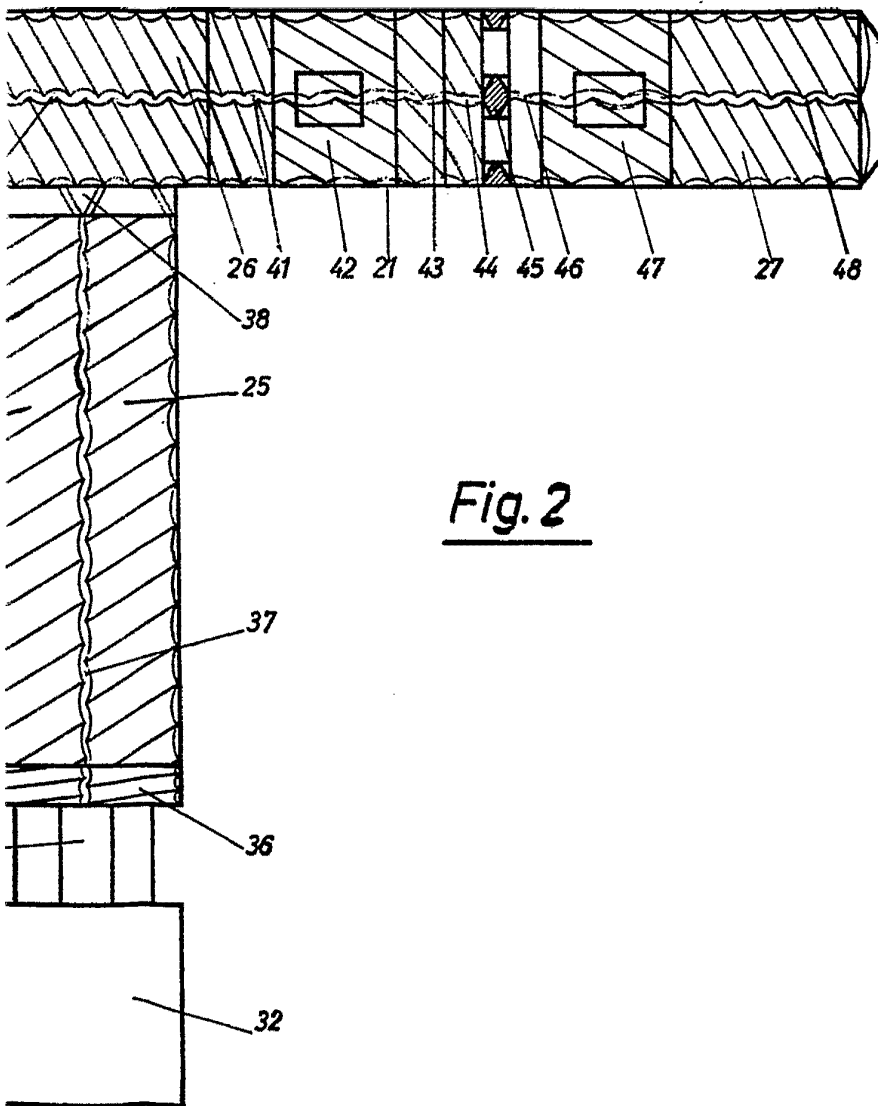


Fig. 2

ESCALA VARIABLE
Madrid 18 SEP 1904
P. A.
ERNESTO BOTELLA MONTOYA
P. P.