

416940



416940

P.- 55.040

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: CO8G

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de LUIS GUTIERREZ JODRA, JOSE CORELLA TUDANCA
y ARTURO ROMERO SALVADOR

de nacionalidad española

residentes en C/. San Francisco de Sales 23, 15^º,
Madrid, C/. Santa Dorotea 26, Burgos y
C/. Villamarín 39, Madrid, respectiva-
mente.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS POLI-
MEROS RESISTENTES A LA TEMPERATURA"

(Clase Internacional CO8g)

19.9.73

416940



A partir del alcohol bencílico derivados y
homogeneos, puede obtenerse una mezcla de polímeros
resistentes a temperaturas superiores a 400°C. La mez-
cla, en el caso del alcohol bencílico, está constitui-
5 da principalmente por tres polímeros: polibencileno
($C_6H_5 - CH$), polibencilo ($-C_6H_4 - CH_2 -$) y poli β -fenil
etilbenceno. El polibencileno es un polímero no cono-
cido hasta la fecha y además de su resistencia a la
temperatura se caracteriza por su insolubilidad en la
10 mayor parte de los disolventes conocidos (es soluble
en dimetil sulfóxido y en tetralina a temperaturas
próximas a sus respectivos puntos de ebullición) y por
las propiedades que pueden preverse de acuerdo con su
estructura.

15 Polímeros semejantes a los anteriores pueden
obtenerse partiendo de derivados del alcohol bencíli-
co o de sus homólogos con lo cual se obtendrá estruc-
turas semejantes a las del polibencileno o polibenci-
lo pero con los sustituyentes correspondientes al com-
20 puesto de partida.

La mezcla de polímeros obtenida puede se-
pararse tratándola con benceno, disolvente capaz de
solubilizar el polibencilo, quedando en forma sólida
el polibencileno. Ambos polímeros son capaces de perma-
25 necer en forma sólida a temperaturas superiores a

416940



400°C.

La obtención de ambos polímeros está basada en la deshidratación intermolecular del alcohol bencílico, "ejemplo no limitativo", por medio de un catalizador.

El catalizador a utilizar tiene dos partes fundamentales: soporte y material activo.

Los soportes que pueden utilizarse se ordenan de mayor a menor actividad del siguiente modo: amianto, sílice, piedra pómez, alúmina y fosfatos de aluminio.

Como materiales activos, el cobre y el cromo bien solos ó en cualquier combinación son los que dan mejores resultados. Asimismo también el cobalto, níquel, zinc, plata, manganeso, paladio, cadmio, platino, vanadio, titanio y molibdeno pueden utilizarse con resultados satisfactorios.

El estado de valencia en que se encuentran los elementos anteriormente citados, cuando se utilizan en el catalizador, puede ser en forma metálica o en cualquiera de sus óxidos estequiométricos o no, dependiendo de si es o no posible su reducción en las condiciones que se especifican en el método de preparación.

La relación entre la cantidad de soporte y la cantidad de material activo que constituyen el catalizador puede variarse entre 3% y 100% de material activo

416940



sobre el peso total de catalizador pudiendo ser utilizables concentraciones inferiores si bien es de esperar rendimientos más bajos.

5 Como método de preparación del catalizador puede utilizarse tanto la precipitación como la impregnación ya que ambos dan resultados satisfactorios.

10 El material base que va a servir para dejar el agente activo sobre el soporte puede ser cualquier sal del elemento correspondiente, siendo la mas recomendable el nitrato.

Para llevar la precipitación de los hidróxidos ó compuestos insolubles sobre el soporte pueden utilizarse sustancias alcalinas como hidróxidos ó carbonatos de sodio y potasio, amoníaco, etc.

15 Si se utiliza el método de impregnación es conveniente efectuar la incorporación de la sal al soporte a presiones bajas y temperaturas próximas a la de ebullición del disolvente a esa presión. Es conveniente realizar varias impregnaciones, con o sin desgasificación previa del soporte para que el catalizador tenga el material activo homogéneamente distribuido.

20 La descomposición de la sal o del hidróxido obtenido por el anterior tratamiento se lleva a cabo por calcinación entre 300 y 600 °C.

416940

24



Una vez calcinado el material catalítico puede utilizarse directamente como catalizador aunque es conveniente pasar hidrógeno durante un cierto tiempo a las temperaturas indicadas para su calcinación.

5 El tiempo de reducción puede variarse entre unos pocos segundos (catalizador sin reducir) o varias horas (catalizador reducido).

El sistema para llevar a cabo el proceso consta de tres partes fundamentales: -Un sistema de alimentación continua de alcohol bencílico líquido.

10

-Un reactor con un evaporador para que el alcohol bencílico entre al reactor en forma gaseosa. El reactor tiene cuatro comunicaciones; dos para gases (entrada y salida) y dos para sólidos (entrada de catalizador y salida de catalizador con el polímero).

15

-Un sistema de recogida del catalizador con el polímero que puede calentarse a temperaturas superiores al punto de fusión del polímero. El polímero, fuera del contacto del aire, cae por gravedad a través de una placa con taladros y el catalizador se devuelve al reactor.

20

La temperatura de operación puede variarse entre 260 y 380°C, dependiendo de ella la cantidad y calidad del polímero obtenido.

25 El proceso puede efectuarse en un amplio in-

416940



tervalo de presiones (tanto superiores como inferiores a la atmosférica) y de concentraciones (10% - 100% de alcohol).

5 El método, no limitativo, seguido en la preparación de uno de los catalizadores, el constituido por cobre al 10% y óxido crómico al 0,5% en peso, sobre amianto, es el siguiente:

10 Se prepara una disolución acuosa al 5% en peso de nitrato cúprico y dicromato potásico, ambos en proporción tal que al final del proceso de preparación del catalizador, se encuentren en las proporciones indicadas inicialmente. La mitad de esta disolución se añade sobre amianto (la cantidad está determinada por la composición del catalizador y por la cantidad que se desea obtener).

15 Se evapora el disolvente casi hasta sequedad de modo que forma una masa moldeable para darle un tamaño y forma definidos. Posteriormente se seca a 110°C y se calcina 4 horas a 400°C. Sobre este producto moldeado y calcinado se añade el resto de la disolución, evaporando todo el disolvente a presión reducida (7 mm. de Hg) y temperatura constante (32°C).

20 Finalmente se seca a 110°C durante dos horas, se calcina a 400°C durante 4 horas y se reduce en corriente de H₂ a 400°C.

25 A continuación se indica el método operato-

416940



rio cuando se utiliza un sistema discontinuo para el polímero (cerradas las comunicaciones de entrada y salida de los sólidos):

5 Se carga el reactor con 10 gr. de catalizador de un tamaño comprendido entre 2 y 1,25 mm. y se calienta hasta conseguir una temperatura de 300°C.

10 Una vez que se ha alcanzado este nivel de temperatura se alimenta un caudal de 0,5 moles de alcohol bencílico/hora., durante 30 minutos, obteniéndose 2 gr. de polímero (90% de polibencileno). La pequeña cantidad obtenida se debe a que se utilizó un sistema discontinuo para el sólido y al formarse el polímero bloquea los centros activos del catalizador con lo que se imposibilita la formación de nuevo polímero. Este inconveniente se soluciona cuando se opera en un sistema continuo.

20 Las variables operativas que más afectan a la cantidad y pureza del polímero son las siguientes: Temperatura.- A menor temperatura (275°C) menor conversión pero mayor selectividad en polibencileno. Tiempo espacial.- Al aumentar el tiempo espacial (grs. catalizador. hr/mol) aumenta el rendimiento hasta un determinado valor dependiente del tipo de catalizador.

25 Cuando se utiliza el catalizador anteriormente descri-

416940



to esta relación tiene un valor de 20.

Catalizador.- Aunque con todos los catalizadores anteriores indicados pueden obtenerse ambos polímeros, el mas indicado es el soportado en amianto con contenidos en cobre del 10 - 25% y contenidos en cromo de 1 al 10% y calcinados a 340°C y reducidos con hidrogeno a 340°C.

5

Dilución.- Es conveniente diluir el alcohol alimentado con un gas inerte a la reacción (nitrógeno, hidrógeno, etc) en proporción tal que la concentración del alcohol esté comprendida entre el 20 y 50% en volumen.

10

Utilizando los mismos catalizadores, el mismo sistema y las mismas condiciones se pueden obtener los polímeros (p-nitrobencílico, p-metil bencílico, etc).

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud

25
R
19.9.73

416940



de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para la obtención de nuevos polímeros resistentes a la temperatura de puntos de reblandecimiento superiores a 400 °C, caracterizado porque se trata el alcohol bencílico u homólogos ó compuestos derivados del mismo en un sistema continuo o discontinuo por medio de un catalizador.

10 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en el sistema de operación, el bencílico atraviesa o pasa sobre el catalizador a presión atmosférica o reducida o con sobrepresión, en forma gaseosa.

15 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por transcurrir en un intervalo de temperaturas de operación comprendido entre la temperatura de ebullición a la presión de trabajo y la temperatura de descomposición del polímero.

20 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcohol bencílico que se alimenta al reactor puede diluirse con una corriente de nitrógeno u otro gas inerte a la reacción, variando la proporción de alcohol a diluyente entre el
25 10 y el 100% de alcohol en volumen.

19.9.73

416940



5 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por los catalizadores que prómueven la formación del polímero, están constituidos por un soporte (amianto, sílice, piedra pómez, alúmina y fosfatos de aluminio) y un material activo (cobre, cromo, cobalto, níquel, zinc, plata, poladio, cadmio, platino, vanadio, titanio, molibdeno y manganeso), pudiendo ser el estado de los materiales activos en el catalizador tanto metálico como en forma de sus
10 diversos oxidos.

15 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque los porcentajes de los materiales activos que intervienen en la constitución del catalizador puede variarse entre el 3% y 100% de material activo respecto al peso total del catalizador.

7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los distintos materiales activos pueden utilizarse solos o en cualquier combinación y proporción.

20 8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los catalizadores son preparados tanto por precipitación como por impregnación, siendo las temperaturas de calcinación de 300°C - 600°C y también por el método de reducción (con hidrógeno o con alcohol).

25
(Handwritten mark)

19.9.73

416940

24



9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque puede utilizarse tanto un sistema continuo (para el gas y para el sólido) como un discontinuo (para el sólido).

5 10ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la separación del polímero depositado en el catalizador se efectúa por solución con tetralina o dimetilsulfoxido o bien por calefacción en atmosfera reducida o inerte a temperaturas superiores a los puntos de reblandecimiento de los polímeros.

10

11ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS POLIMEROS RESISTENTES A LA TEMPERATURA.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

20

Madrid,

P.A.

2. 11. 73
[Handwritten signature]

[Handwritten mark]

19.9.73
MCM