

221063



221063

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España y sus Posesiones, se solicita, a favor de la firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en OBERHAUSEN-HOLTEN (ALEMANIA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE HIDROCARBUROS ALTAMENTE POLIMERIZADOS".-

--o-o-o-o-o-o-o--

Ya se ha propuesto fabricar poli-etileno por la polimerización de etilenos con combinaciones orgánicas-metálicas preferentemente que contienen los causantes de la polimerización. Como consecuencia de la polimerización pueden servir por ejemplo
5 mezclas de tetracloruro titánico y combinaciones de alquil aluminico, como por ejemplo monocloruro dietil-aluminico o trietil aluminico o monocloruro diisobutil-aluminico. En lugar de tetracloruro titánico se puede emplear tambien otras sales metálicas, por ejemplo acetato acetyl circónico o acetato acetyl tórico.



10 Se realiza la polimerización bajo una presión relativamente baja que en general no sobrepasa 100 atmósferas y a temperaturas de -
20 hasta aproximadamente 100°. La reacción es realizada en la mayoría de los casos en presencia de disolventes orgánicos en los -
cuales son insolubles los productos poliméricos en alto grado. Co-
15 mo disolventes se emplea preferentemente los hidrocarburos alifáticos de la temperatura de ebullición del aceite pesado o aceite diesel.

El producto de reacción que resulta en forma granulada o de copos es separado del disolvente primero mecánicamente, por
20 ejemplo por filtración. Después de la separación mecánica quedan sin embargo en el polímero todavía cantidades más o menos grande del disolvente empleado. Además contienen los polímeros todavía restos del catalizador aplicado que dan al producto final ciertos contenidos en cenizas. El grado de los contenidos de cenizas des-
25 pués depende de la clase del catalizador empleado, catalizadores con un contenido elevado de titanio dan valores de cenizas relativamente elevados. Antes del empleo consiguiente de los polímeros deben ser separados en lo posible completamente tanto las restantes partes del disolvente como también los restos del catalizador
30 todavía presente.

Ahora se ha encontrado que pueden limpiarse los hidrocarburos altamente polimerizados de los disolventes todavía presentes de una manera sencilla de tal manera que después de la separación mecánica de la mayor cantidad del disolvente, los restos
35 del disolvente todavía inherentes o introducidos durante el proceso se quitan por el tratamiento con vapor de agua, consiguiéndose de una manera sencilla el que los hidrocarburos altamente polimerizados lleguen a ser prácticamente libres de disolventes. No era de preveer que tal tratamiento pudiera ser realizado con éxito,
40 por tener que hacerlo a cierto grado de temperatura en que suele reblandecerse ya el polímero en cuestión. No obstante se ha en-



contrado que sorprendentemente a temperaturas de 100°. aproximadamente es posible una limpieza satisfactoria sin que los productos de polimerización sufrieran modificaciones indeseables.

45 El tratamiento por vapor según la invención puede realizarse a temperaturas de 100°. aproximadamente con vapor saturado o recalentado, pudiéndose trabajar en uno o múltiples grados. El material puede exponerse a la acción del vapor en condiciones de reposo o movimiento. El vapor puede pasar por ejemplo desde arriba
50 hasta abajo por una capa de los polimeros. También es aplicable una corriente de vapor en dirección horizontal o transversal por el material que se mueve desde arriba hacia abajo. Al final puede insuflar en vapor en dirección contraria a la dirección en que está cayendo en forma de lluvia la capa del producto de polimerización, o sea desde abajo hacia arriba.
55

Del vapor condensado se separan después del tratamiento del polimerizado los disolventes aplicados en la polimerización. Una vez purificados y secados suficientemente los disolventes pueden ellos entrar nuevamente en la circulación del proceso de la polimerización.
60

Convenientemente se acopla al tratamiento con vapor de agua un tratamiento ya propuesto con ácido mineral para quitar restos que quedan todavía del catalizador empleado. Este tratamiento puede realizarse por ejemplo con ácido nítrico. Se ha demostrado
65 como procedimiento favorable el añadir al ácido mineral pequeñas cantidades de humectantes para lograr una capacidad suficiente de la humectación. Como humectantes puede aplicarse por ejemplo sulfonatos de alcohol grasoso, o sulfonato de alquil-arilio. Se utiliza convenientemente ácido mineral de 10% por ejemplo ácido nítrico de 10 % que contiene aproximadamente 0'5-1% de sulfonato de alcohol o sulfonato de alquil-arilio. El tratamiento con ácido mineral se realiza preferentemente a una temperatura algo elevada.
70

221063

556



Después de finalizar el lavado en ácido es limpiado el polímero del ácido con agua, que puede contener oportunamente sustancias alcalinas, por ejemplo sosa. El material suficientemente
75 limpiado puede ser secado luego con aire u otros gases inertes.

El procedimiento puede realizarse también con resultados favorables de tal manera que después de la separación mecánica de la mayor cantidad del disolvente el polímero es liberado de los
80 restos de disolventes y restos de catalizador adherentes de tal manera que se procede antes del tratamiento con vapor de agua al lavado del polímero en agua. Prácticamente se opera de tal forma que la masa liberada mecánicamente del líquido auxiliar es lavada o agitada en agua. Es ventajoso repetir la extracción con agua de
85 la manera conocida por decantación, filtración etc.. En estos casos ha resultado favorablemente el que se añada al agua pequeñas cantidades de humectantes, por ejemplo sulfonatos de alcohol o sulfonatos de aquil-arilio. Del producto lavado en agua y extraído - más o menos ampliamente es separado luego el aceite de tal forma
90 que es introducido en el lavado vapor de agua y efectuado de esta manera una destilación del líquido auxiliar por vapor de agua. Seguidamente es separado por filtración de la manera conocida la suspensión liberada del líquido auxiliar y secado del polímero obtenido. Se obtiene por ejemplo masas de poli-etileno en polvo o
95 granulado prácticamente libre de líquido auxiliar cuyos contenidos de cenizas son aproximadamente de 0'1-0'2 % en peso, mientras que presentaba la materia base un contenido de cenizas de 0'3-0'4% en peso.

Se puede obtener de una manera sencilla un mejoramiento
100 de la extracción de cenizas, operando de la manera antes descrita, añadiendo sin embargo al líquido del lavado acuoso alcalis como por ejemplo carbonato alcalino o preferentemente hidróxido alcalino. Se ha demostrado que ya con soluciones alcalinas diluidas puede

221063

556



lograrse buenos efectos de lavado, por ejemplo con soluciones de
105 hidróxido sódico o hidróxido potásico en concentraciones de menos
de 5 % en peso en relación con el agua aplicada. Se puede aplicar
también alcalis más concentrados. Puede ser también además conve-
niente al emplear disolventes alcalinos para el lavado añadir to-
davía a estos humectantes, como por ejemplo pequeñas cantidades
110 de sulfonatos de alquil-arilio.

Seguido al tratamiento con disolventes alcalinos para el
lavado es separada la suspensión en sustancias sólidas y líquido
del lavado separándose de la masa de la sustancia sólidas húmeda
los restos de alcalí mediante el agua de la manera conocida por el
115 reiterado lavado. Al final es secada la masa, preferentemente con
exclusión de aire u oxígeno. Mediante este tratamiento con sustan-
cias de lavado alcalino y destilación en vapor de agua simultánea
se logra obtener un poli-etileno en polvo o granulado que es prac-
ticamente libre de líquido auxiliar y cuyo contenido de cenizas
120 podía ser reducido desde por ejemplo 0'3-0'4 % en el material pri-
mario a 0'1 hasta 0'5 % en el producto final.

El grado del contenido de cenizas de los productos de
la polimerización condicionado por restos del catalizador depende
como ya queda dicho de la clase del catalizador empleado. Si se
125 utiliza por ejemplo como catalizador una mezcla consistente en
una molécula de tetracloruro titánico y 10 moléculas de monclo-
ruro dietil-alumínico entonces se obtienen productos cuyos valo-
res de cenizas pueden ser reducidos a 0'06 % en peso aproxima-
mente (véase ejemplo 2*). Si se emplea por el contrario como ca-
130 talizador una mezcla de una molécula de tetracloruro titánico y
una molécula de monoclóruo dietil-alumínico, o sea un catalizador
con el contenido de titanio más elevado entonces contienen los pro-
ductos tratados según la invención todavía contenidos en cenizas
de 0'1-0'15 % en peso.



221063

135 También en tales casos puede alcanzarse una reducción
suficiente del contenido de cenizas cuando después de la separa-
ción mecánica de la cantidad principal del disolvente se trata
con objeto de la eliminación de las partes restantes del disol-
vente y del catalizador el producto de la polimerización simultá-
140 neamente con vapor de agua y ácido mineral lavándolo seguidamente
con agua. En este tratamiento se expulsa cuantitativamente las úl-
timas partes del disolvente con el vapor del agua llevándose simul-
táneamente a la disolución por el ácido mineral de las partes del
catalizador restante que son separados entonces en parte por el
145 ácido que está escurriendo, en parte en el siguiente lavado en
agua. Se obtiene en este procedimiento aún cuando se trabaje con
catalizadores que poseen un contenido elevado de titánio, por ejem-
plo con un catalizador que consiste en una molécula de tetracloruro
titánico y una molécula de una combinación de alquil-alumínico ob-
150 teniéndose como se desea los valores bajos de ceniza, aproximada-
mente de 0'06-0'09 % en peso.

La realización de este procedimiento puede efectuarse de
diferentes formas. Se puede tratar a 100#. el producto de la poli-
merización después de la separación mecánica de la parte principal
155 del disolvente por ejemplo en una batidora o en un aparato de cir-
culación en que se pone en movimiento el producto junto con ácido
mineral mediante una bomba, siendo conveniente separar del destila-
do resultante la fase acuosa inferior y retornarla nuevamente al
recipiente de reacción, mientras que se extrae la fase aceitosa
160 superior. En una operación continua puede ser conveniente realizar
el tratamiento en un tornillo sin fin o aparatos contruidos de
manera análoga en que se introduce el ácido mineral acuoso calen-
tado aproximadamente a 100#. junto con el producto de polimeriza-
ción o mejor se introduce el primero en el producto de polimeriza-
165 ción en diferentes puntos. La fase acuosa del destilado es reuhi-

221063

5961
1955



170 da luego junto con la fase acuosa resultante al final del torni-
llo sin fin y puede ser aplicado en la circulación evitando por
separación de una parte del ácido mineral circulante y el comple-
mento de esta parte por ácido mineral fresco, una gran concentra-
ción de restos de catalizador en el ácido circulante.

175 Las concentraciones de los ácidos minerales acuosos osci-
lan convenientemente entre 5 y 15 %. Como ácidos minerales pueden
aplicarse por ejemplo ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido clor-
hídrico. La proporción de las cantidades del producto de polimeri-
zación después de la separación mecánica de la cantidad principal
del disolvente con el ácido mineral puede ser variado dentro de
límites relativamente amplios, por ejemplo de aproximadamente 1:4
hasta aproximadamente 1:10. Puede ser ventajoso añadir a los áci-
dos minerales pequeñas cantidades de humectantes; como tal pueden
180 ser empleados sulfonatos de alquil-arilo, sulfonatos de alcohol
o análogos. Se puede añadir también para la humectación pequeñas
cantidades de alcoholes solubles disolventes en agua por ejemplo
alcohol etílico.-

185 Se puede operar también de tal manera que se trata el
producto de polimerización debidamente liberado mecánicamente de
la cantidad principal del disolvente en un aparato adecuado por -
ejemplo en un tubo vertical con vapor de agua convenientemente
desde arriba hasta abajo mezclando en el vapor de agua combina-
ciones gaseosas por ejemplo cloruro de hidrógeno trióxido de azu-
190 fre, óxido nítrico que en combinación con el vapor del agua re-
sultan ácidos minerales. También es posible poner en contacto el
producto de polimerización que se desee tratar en cualquier mane-
ra adecuada simultáneamente con ácido mineral y vapor de agua,
por ejemplo se puede regar el producto de polimerización al tra-
195 tarlo con vapor de agua con ácidos minerales diluidos o se puede
tratar también el producto con una mezcla de vapor de agua y vapor
de ácido.

221063

596/84



Tambien se podran obtener resultados favorables cuando se realiza el tratamiento por vapor de agua bajo presión reducida re-
200 lizándose simultáneamente o seguidamente un tratamiento con agua, con hidróxidos alcalinos acuosos o con ácidos minerales a los cuales se añade oportunamente humectantes. Es necesario proceder seguidamente a una limpieza con agua, Generalmente basta una absoluta reducción de la presión hasta 0'2 atmósferas aproximadamente. Prac-
205 ticamente se trabaja de tal manera que después de la separación mecánica de la cantidad principal del disolvente se realiza un tratamiento con vapor de agua a presión reducida. Tambien es posible como ya queda mencionado realizar además del tratamiento por vapor de agua a presión reducida simultáneamente un tratamiento del polime-
210 rizado con agua, hidróxidos alcalinos acuosos o ácidos minerales. Queda bien entendido que todo el tratamiento se realiza entonces a presión reducida.-

El éxito de esta operación se vé cuando por ejemplo un producto de polimerización de etileno en cuya fabricación fué em-
215 pleado como catalizador una mezcla de una molécula de tetra, cloruro titánico y una molécula de monocloruro dietil aluminico extraído con vapor de agua, ácido nítrico diluido de aproximadamente 60% y agua, siendo realizado en el primer caso el tratamiento por vapor de agua a presión normal y en el segundo caso el citado tratamien-
220 to por vapor de agua según la invención a 0'2 atmósferas. El contenido de ceniza del producto secado después de lavado en agua está en el primer caso cerca de 0'14 % en peso, en el segundo caso por lo contrario solamente a 0'05 % en peso aproximadamente.

Se exige contenidos de cenizas tan bajos de 0'05 % en pe-
225 so cuando se tiene que aplicar los polímeros para objetos especiales de la industria eléctrica.

EJEMPLO 1º,

Se realizaba la polimerización con empleo de una fracción



de aceite pesado consistente en C_{10} - hidrocarburo alifático, que
230 había sido liberada de combinaciones que contienen oxígeno, a tem-
peraturas de 80°. aproximadamente utilizando un catalizador consis-
tente en una molécula de tetracloruro titánico y 8 moléculas de mo-
nocloruro dietil-alumínico. Después de la separación de la canti-
dad principal de la fracción de hidrocarburo por filtración conte-
235 nía el producto de reacción todavía 48 % de disolvente.

De la masa granulada separada se trataba un kilo a 100°
de temperatura aproximadamente 30 minutos con vapor de agua satura-
do. Del vapor de agua condensado se podía separar una capa superior
aceitosa, que consistía en 478 gramos de aceite pesado.

240 Las cantidades de aceite pesado que quedan todavía en el
producto de reacción vaporizado puede averiguarse de tal manera que
se extrae el polímero con alcohol etílico filtrándolo seguidamente.
Cuando se diluye el filtrado a continuación ampliamente con agua,
resultan solamente cantidades muy insignificantes del aceite pesa-
245 do empleado en la polimerización. Por consiguiente es liberado prac-
ticamente el producto de polimerización por completo del aceite pe-
sado por el tratamiento con el vapor de agua.

Después del tratamiento con vapor de agua fué tratado el
producto de reacción con objeto de quitar los restos del cataliza-
250 dor orgánico-metálico con 10 kilos de un ácido nítrico de 10 % de
concentración aproximadamente, al cual se había añadido antes 0,5%
de sulfonato alcohólico con 12 átomos de C. en su molécula. El tra-
tamiento por ácidos fué realizado de 60-80° en 4 horas en un res-
cipiente batidor. Después fué separado el ácido nítrico del produc-
255 to de reacción, siendo lavado este con agua para quitarle la aci-
dez.

La masa de la cual se había extraído la grasa y los res-
tos del catalizador fué secada a continuación mediante nitrógeno
caliente insuflado a presión por la masa.

221063



260 Ejemplo 2º.

En la polimerización de etileno que fué realizado en una fracción de aceite pesado, consistente en lo esencial de un hidrocarburo de 9 a 11 átomos de C. después de adición de un catalizador consistente en 10 moléculas de monocloruro dietil-alumínico y una
265 molécula de tetracloruro titánico, se obtenía un producto de reacción de grano fino. De esto fué separada la cantidad principal del disolvente por filtración, Después de la filtración contenía el producto de reacción todavía el 65 % de disolventes. Calculado sobre el producto libre de disolventes, el contenido de cenizas es 0'33%.

27₀ En un recipiente que está dotado arriba con un refrigerador acoplado en descendencia y en el fondo con un grifo de evacuación, se introducía un kilo de masa que contenía aceite pesado con 10 kilos de una lejía de potasa de 2 % aproximado de concentración a la cual se había añadido antes 0'02% de sulfonato alquil arilico
275 de 12 átomos de C. en su molécula como humectante, sometiéndola luego, batiéndola fuertemente a la destilación con vapor de agua. Del vapor de agua condensado se podía separar una capa superior aceitosa, que consistía en 6,5 kilos de aceite pesado.

Una vez terminada la destilación con vapor de agua se
280 quitaba lo más posible la lejía de potasa del recipiente de la batidora, sometiendo el poli-etileno restante a un neutro lavado con agua.-

Después de secar la masa tenía la misma un contenido de ceniza de 0,06 % de peso.

285 Ejemplo 3º.

La polimerización de etileno fué realizada con aplicación de una fracción consistente en hidrocarburo de 7 a 10 átomos de C. en lo esencial saturada, alifática y liberada de combinaciones que contenían oxígeno, a una temperatura de bajo 80°C. y utilización de un catalizador consistente en una molécula de tetraclo-
290



ruro titánico y una molécula de monocloruro dietilaminico. Después de la separación de la cantidad principal de la fracción de hidrocarburo por filtración tenía el polímero un contenido de ceniza, refiriéndose a la masa seca, de 0'35%. El producto fué liberado de los restos adherentes de hidrocarburo y del catalizador de tal forma que se trataba el polímero en un recipiente de agitación cuatro horas aproximadamente con la cantidad siete veces mayor de ácido nítrico de 10 % calentado a 100°. aproximadamente, al cual se había añadido 0'025 % de sulfonato de aquil arilico como humectante. En este procedimiento fueron extraídos por destilación el hidrocarburo y el vapor de agua del recipiente batidor los cuales fueron precipitados en un refrigerador acoplado detrás destinado a la condensación total. El líquido destilado y acuoso que se obtenía fué devuelto continuamente al recipiente batidor. Se obtenía un polímero de grano fino que después del lavado con agua y secado tenía un peso molecular de 70.000 y un contenido de ceniza de 0'08% en peso.

Otra parte del polímero del cual se separaba la cantidad principal del disolvente por filtración fué vaporizado de manera distinta a las operaciones según la invención primero con vapor de agua a 100°C. aproximadamente con objeto de separar los restos de los disolventes adherentes y tratado seguidamente cuatro horas a 60°. con la cantidad 7 veces mayor de un ácido nítrico de 10 % al cual se había añadido 0'025 % de sulfonato de alquil arilico como humectante. Después de lavar con agua y secar tenía este producto todavía un contenido de ceniza de 0'14 % en peso.

Ejemplo 4°.

Una parte del producto de polimerización que había sido fabricada como indica el ejemplo 3°. fué separada después de la separación mecánica de la cantidad principal del disolvente por filtración , de los restos de los disolventes y del catali-

596
188V



zador adherente de tal manera, que se vaporizaba en un tubo vertical cerrado abajo mediante una espita de cristal, el producto de polimerización que se encontraba en el mismo con vapor de agua a 100°C. aproximadamente, introduciendo en la corriente del vapor de agua continuamente pequeñas cantidades de gas clorhídrico. Después de una hora aproximadamente estaba terminada la vaporización. El producto vaporizado tenía después de lavado con agua y secarlo un contenido de ceniza de 0.08 %.

330 Ejemplo 5°.

La polimerización de etileno fué realizado aplicando una fracción consistente en hidrocarburo en lo esencial de 7 a 11 átomos de C. saturado alifático y liberado de combinaciones que contenían oxígeno a temperaturas de bajo 80°. y utilizando un catalizador consistente en una molécula de tetracloruro titanico y una molécula de/dietil-alumínico. Después de la separación mecánica de la cantidad principal de la fracción de hidrocarburo fueron separados 100 gramos del polímero así obtenido a una presión de 0.2 atmósferas aproximadamente y a una temperatura de 60°. aproximadamente en un matraz de agitación en presencia de 700 gramos de agua de los restos todavía adherentes de la fracción de hidrocarburo. En un refrigerador acoplado detrás fueron precipitados las cantidades de hidrocarburo separados por destilación y el vapor del agua que las acompañaba. Después de una hora aproximadamente quedaba terminada la extracción de la fracción de hidrocarburo.

Una parte del polimerizado así tratado fué lavado con agua y secada. La muestra contenía después de secarla un contenido de cenizas de 0.18 % en peso.

Otra parte del polímero tratado bajo presión reducida con vapor de agua fué tratada a continuación con la cantidad siete veces mayor de un ácido nítrico de 10 % al cual fué añadido como

221063

596
ABR 1955



humectante 0'025 % de sulfonato alquil-arilio, cuatro horas a una temperatura de 60°. en una batidora, lavada seguidamente con agua y secada. El producto seco tenía un contenido de cenizas de 0,05% en peso.

360 Cuando se operaba de una manera distinta a la anterior no se realizaba la separación de los últimos restos de la fracción de hidrocarburo con vapor de agua a presión reducida sino a presión normal y a una temperatura de 100°. aproximadamente en presencia de agua, tenía el producto así tratado y lavado seguidamente con agua y secado, un contenido de cenizas de 0'24% en peso todavía.-

365 Una parte del polímero tratado a 100°. y a presión normal con vapor de agua fué tratado a continuación durante cuatro hora a 60°. en un recipiente de agitación con la cantidad 7 veces mayor aproximadamente de un ácido nítrico de 10 % a la cual se había añadido 0'025 % de sulfonato alquil arilio como humectante, lavado a continuación con agua y secado. El producto secado tenía un contenido de cenizas de 0'14% en peso.

Ejemplo 6°.

375 La polimerización de etileno fué realizado en las mismas condiciones y con el mismo catalizador como hemos indicado en el ejemplo 5°.. Después de la separación mecánica de la cantidad principal de la fracción de hidrocarburo por filtración fué liberado el polímero que contenía todavía restos de hidrocarburo y del catalizador de estas impurezas de tal manera que se realizaba la vaporización en un recipiente de agitación en presencia de la cantidad cinco veces mayor de ácido nítrico de 10 % al cual se había añadido como humectante 0'025 % de sulfonato alquil arilio, a presión reducida de 0'2 atmósfera absoluta aproximadamente y a una temperatura de 60°. aproximadamente, separandose por destilación del recipiente de agitación los restos de hidrocarburo y vapor de agua

221063



que fueron precipitados en un refrigerador para condensación to-
385 tal acoplado detrás. El destilado acuoso que salió en este proce-
so era devuelto continuamente al recipiente de agitación. Después
de una duración en el tratamiento de 3 horas aproximadamente fué
lavado el producto con agua para quitar la acidez y secado. El pro-
ducto final secado tenía un contenido de cenizas de 0'04 % en peso.

390 Cuando se operaba de una manera distinta a la de la in-
vención se había realizado el tratamiento con ácido nítrico de 10%
en recipiente batidor en lugar de hacerlo bajo presión reducida a
presión normal y una temperatura de 100°. aproximadamente tenía
el polímero lavado con agua a continuación para quitar la acidez
395 y secado, todavía un contenido de cenizas de 0'09 % en peso.

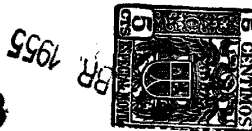
Ejemplo 7°.

La polimerización de etileno fué realizada en las mismas
condiciones y con el mismo catalizador como en el ejemplo 5°..
Después de la separación mecánica de la cantidad principal de la
400 fracción de hidrocarburo por filtración fué mezclado el polímero
a una presión de 0'2 atmósferas absolutas aproximadamente en un
matraz de agitación con la cantidad de agua siete veces mayor apro-
ximadamente, siendo calentado cerca de una hora a 60°. aproxima-
damente. Con esto fueron extraídos por destilación las últimas
405 partes de la fracción de hidrocarburos junto con el vapor de -
agua mezclado siendo precipitado los últimos elementos en un re-
frigerador. El polímero restante fué tratado luego durante cuatro
horas a una temperatura de 60°. aproximadamente con una cantidad
-de ácido nítrico de 10% siete veces mayor al cual se había aña-
410 dido 0'025 % de sulfonato alquil-arilico como humectante, siendo
lavado a continuación con agua y secado. El producto secado tenía
un contenido de cenizas de 0'04 % en peso.

Ejemplo 8°.

Un producto de polimerización que fué obtenido como se

221063



415 ha ilustrado en ejemplo 5^o., habiendo sido separado del mismo la
cantidad principal de la fracción de hidrocarburo por filtración,
fué vaporizado en un tubo de cristal vertical cerrado abajo median-
te espita de cristal a una presión de 0'2 atmósferas absolutas apro-
ximadamente con vapor de agua de 60% aproximadamente. En la co-
420 rriente de vapor se introdujo continuamente pequeñas cantidades
de cloruro de hidrógeno gaseoso. Después de una hora fué interrumpido
el tratamiento y el producto lavado con agua para quitar la
acidez en agua y secado. El polímero secado tenía un contenido de
cenizas de 0'05 % en peso.

425

-REIVINDICACIONES-

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de:

1.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente
polimerizados, caracterizado porque los mismos son producidos en
430 presencia de disolventes orgánicos, especialmente en presencia de
hidrocarburos alifáticos por polimerización de hidrocarburo ole-
fínicos, especialmente por polimerización de etileno con cataliza-
dores que contienen preferentemente combinaciones orgánico-metá-
licas cuya purificación consiste en la separación de restos de
435 disolventes y del catalizador adherentes, siendo tratados después
de la separación mecánica de la cantidad principal del disolvente
de tal manera que se separa los restos de disolventes todavía ad-
herentes o introducidos con vapor de agua.

2.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente
440 polimerizados, según 1^a reivindicación, caracterizado porque se
procede después del tratamiento en vapor de agua a un tratamiento
con ácido mineral especialmente con ácido nítrico que contiene
pequeñas cantidades de humectantes.

3.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente
445 polimerizados, según 1^a y 2^a reivindicación, caracterizado porque

596



contiene el ácido mineral utilizado para el tratamiento suplementario aproximadamente 0'5-1% de sulfonato de alcohol o sulfonato alquil-a rillo.

450 4.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente polimerizados, según 1ª a 3ª reivindicación, caracterizado porque antes del tratamiento en vapor de agua es lavada la masa con agua.

5.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente polimerizados, según 1ª a 4ª reivindicación, caracterizado porque son añadidos al agua utilizada para el lavado cuerpos alcalinos.

455 6.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente polimerizados, según 1ª a 5ª reivindicación, caracterizado porque se añade al agua aplicable para el lavado hidróxidos alcalinos preferentemente en una cantidad de menos de 5 % en peso del agua.

460 7.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente polimerizados, según 1ª a 6ª reivindicación, caracterizado porque son añadidos al agua utilizada para el lavado además del alcalí pequeñas cantidades de humectantes.

465 8.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente polimerizados, según 1ª a 7ª reivindicación, caracterizado porque el agua utilizada para el lavado es renovada una o varias veces antes de empezar la destilación con vapor de agua.

470 9.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente polimerizados, según 1ª a 8ª reivindicación, caracterizado porque se realiza el tratamiento con vapor de agua y ácido mineral simultáneamente, lavando el producto de polimerización tratado así, seguidamente con agua.

475 10.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente polimerizados, según 1ª a 9ª reivindicación, caracterizado porque el producto de polimerización primitivo, que debe ser elaborado, es tratado después de la separación mecánica de la cantidad principal del disolvente en un recipiente batidor con ácido mineral

221063

596/



acuoso a 100%. aproximadamente, siendo separado del destilado re-
sultante en este tratamiento la fase inferior acuosa e introducida
la misma nuevamente al recipiente de reacción, mientras que la fase
480 superior aceitosa es eliminada.

11.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente
polimerizados, según 1ª a 10ª reivindicación, caracterizado porque
en realización continua del proceso es efectuado el tratamiento en
un tornillo sin fin o aparato análogamente construido, en que es in-
485 troducido el ácido mineral acuoso calentado a 100%. aproximadamente
junto con el producto de polimerización o introducido en diferentes
puntos en el producto de polimerización, siendo reunida convenientemente
la fase acuosa del destilado resultante con la fase acuosa que
sale al final del tornillo sin fin y aplicados los mismos nuevamen-
490 te en la circulación.

12.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente
polimerizados, según 1ª a 11ª reivindicación, caracterizado porque
el producto de polimerización liberado de la cantidad principal del
disolvente mecánicamente, es tratado con vapor de agua al que se -
495 habian añadido combinaciones gaseosas, por ejemplo, cloruro de hi-
drógeno, trióxido de azufre, óxidos nítricos etc. que producen en
combinación con el vapor de agua ácidos minerales.

13.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente
polimerizados, según 1ª a 12ª reivindicación, caracterizado porque
500 el producto de polimerización liberado mecánicamente de la cantidad
principal del disolvente es regado simultaneamente al tratamiento
con vapor de agua, con ácido mineral diluido.

14.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente
polimerizados, según 1ª a 13ª reivindicación, caracterizado porque
505 el producto de polimerización liberado mecánicamente de la cantidad
principal del disolvente es tratado con una mezcla de vapor de agua
y vapor de ácido.

221063



510 15.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburos altamente polimerizados, según 1ª a 14ª reivindicación, caracterizado porque se efectúa el tratamiento con vapor de agua o en forma simultánea con agua, hidróxidos alcalinos acuosos o ácidos minerales, respectivamente, a presión reducida.

16.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE HIDROCARBUROS ALTAMENTE POLIMERIZADOS".-

Consta la presente memoria descriptiva de diez y ocho hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara.

MADRID, Marzo de 1,955-.

[Handwritten signature]
de la Torre