



225111

225111

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

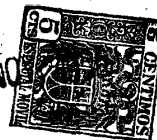
que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la Firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania), por : "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE HIDROCARBURO ALTAMENTE POLIMERO".--

-----000-----

En la producción de hidrocarburo altamente polímero, por ejemplo en la fabricación de polietileno, de gases que contienen olefina y que son liberado de impurezas dañinas, con ayuda de combinaciones metalorgánicas, por ejemplo por un catalizador consistente en una mezcla de tetracloruro titánico y combinaciones alquil alumínicos se puede variar el peso molecular de los altos polímeros en límites bastantes amplios, por ejemplo desde 20000 hasta más de un 1,000.000 aproximadamente por el hecho de que se modifica la relación de mezcla de los dos componentes del catalizador.

5

10 Así se obtiene, por ejemplo, al aplicar un catalizador consistente en 1 molécula de tetracloruro titánico y 10 moléculas de monocloruro dietil alumínico, un polietileno con un peso molecular de



900.000 aproximadamente, mientras que produce un catalizador de
1 molécula de tetracloruro titánico y 1 molécula de monocloruro
15 dietil alumínico un polietileno con un peso molecular de 50.000
aproximadamente. Generalmente se realiza la polimerización en -
presencia de un disolvente inerte, por ejemplo, en presencia de
hidrocarburo alifático saturados, que prácticamente se liberan
de combinaciones que contienen oxígeno.

20 En el proceso de la polimerización se puede trabajar
sin embargo también sin disolventes, cuando se realiza la poli-
merización del etileno a temperaturas que están por debajo de -
las de coacción y aglomeración de productos polímeros, dentro de
tal mezcla que consiste en excitadores líquidos para la polime-
25 rización y productos de reacción, cuya mezcla se presenta en pol-
vo y granulado siendo movida continuamente de tal manera que to-
das las partes de la mezcla reaccionan continuamente con etileno.

Al emplear un disolvente es necesario liberar el poli-
merizado de las partes restantes del disolvente, una vez separa-
30 da mecánicamente la cantidad principal del disolvente. Esto pue-
de hacerse de maneras muy diferentes. Según una proposición se
eliminan el resto del disolvente mediante un tratamiento con va-
por de agua. La evaporización puede efectuarse también en presen-
cia de agua, o también de hidróxidos alcalinos según otra propo-
35 sición. La separación del disolvente puede hacerse finalmente por
el tratamiento con calor o vacío, o ambos, pudiéndose emplear oportu-
namente un gas inerte, por ejemplo nitrógeno o también etileno
purificado. También puede separarse del polimerizado por una ex-
tracción con alcoholes u otros disolventes que tienen oxígeno y
40 que, preferentemente, son solubles en agua, por ejemplo, acetona,
los hidrocarburos alifáticos, que se emplean en la mayoría de los
casos como disolventes. Con la eliminación de los residuos de los
disolventes es separada también una parte del catalizador que es-



45 tá en el polimerizado. El polietileno que es secado después de este tratamiento contiene sin embargo todavía partes del resto del catalizador no insignificantes que estorban en las aplicaciones consiguientes, especialmente para objetos eléctricos.

50 La eliminación de estas partes del catalizador restantes se hacia hasta ahora mediante un tratamiento con ácido inorgánico diluido o concentrado, por ejemplo, con ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico a temperaturas por debajo de 100°. El éxito del tratamiento con ácidos dependía mucho de la clase del catalizador aplicado. En la fabricación de polimerizados con un peso molecular elevado por ejemplo, en la fabricación de polietileno con pesos moleculares de más de 500.000 se obtienen, después del tratamiento con ácidos y el consiguiente lavado neutro y secado, productos con contenidos de cenizas que bajan hasta 0'06 % en peso; pero, si se emplea para la fabricación de polimerizados con un peso molecular fundamentalmente más bajo, por ejemplo, para la fabricación de polietileno con pesos moleculares de 50.000 aproximadamente, catalizadores con un contenido de titanio más elevado, por ejemplo; un catalizador que consiste en 1 molécula de tetracloruro titánico y 1 molécula de monocloruro dietil aluminico, entonces tienen los productos terminados, tratados con 60 ácidos, lavados y secados, todavía un contenido de cenizas desde 65 0'1 hasta 0'15 % en peso.

70 Ahora se ha encontrado que puede obtenerse una eliminación de las cenizas mucho más amplias, cuando se trata el producto de polimerización que, después de una polimerización en presencia de disolventes, es separado convenientemente del último, simultáneamente con cloruro de hidrógeno y preferentemente con alcoholes solubles en agua y seguidamente lavado neutro. Sorprendentemente se obtiene conforme este procedimiento polimerizados con contenidos de cenizas de menos de 0'03% o sea también en caso



75 de fabricarse polimerizados de baja molecularidad.

A la realización del prodedimiento según invención puede
procederse de una manera muy diferente. Se puede extraer el polime-
rizado, en que se desea eliminar la ceniza, en un aparato de extrac-
ción con alcohol, por ejemplo con etanol, introduciendo al mismo -
tiempo un chorro de cloruro de hidrógeno. Sin embargo se puede efec-
80 tuar el tratamiento también en un recipiente agitador o en un apa-
rato de circulación, en el cual se hace circular el polimerizado y
el alcohol mediante una bomba, o especialmente, en caso del método
operatorio continuo, en un tornillo sin fin o en otros aparatos de
construcción similar. En lugar de introducir cloruro de hidrógeno
85 basta también muchas veces saturar antes el alcohol con cloruro de
hidrógeno o más aún aplicar mezclas de alcohol y ácido clorhídrico
concentrado..

La temperatura del tratamiento no debe pasar esencial-
mente por 100°, ya que de otro modo pueden ocurrir fácilmente -
90 aglomeraciones y afieltramientos del polimerizado. En general se
trabaja a temperaturas entre 60 y 80°..

Como alcoholes se aplica convenientemente alcoholes so-
lubles en agua, ya que en este caso se puede realizar fácilmente
la eliminación del alcohol con agua, después del tratamiento en
95 el lavado neutro con agua. La concentración de los alcoholes de-
be estar convenientemente a más de 50 % en peso.

El tratamiento del polimerizado con cloruro de hidróge-
no y alcohol en el sentido de la invención se realizaba convenien-
temente después de una separación amplia o completa del disolvente,
100 en caso de que se trabajaba, aplicando disolventes inertes. Esta
separación puede realizarse por ejemplo mediante tratamiento por
vapor de agua, siendo el mismo de ventaja por la razón de que en
otro caso sería impurificado con alcoholes el disolvente aplicado,
por ejemplo, una fracción de hidrocarburo, de forma que sería po-



105 sible su nueva aplicación solamente después de cuidadosa purificación para liberarlo de todas las combinaciones que contienen oxígeno.

EJEMPLO 1º.-

110 La polimerización de polietileno era realizada, aplicando una fracción de hidrocarburo de C_8-C_{10} alifático saturado, liberado de combinaciones que contienen oxígeno, a temperaturas por debajo de 80°. y utilizando un catalizador consistente en 1 molécula de tetracloruro titánico y 1 molécula de monocloruro-diethyl-alumínico. Una vez separada la cantidad principal de la fracción de hidrocarburo por filtración, era liberado el polimerizado en un tornillo sin fin por tratamiento con vapor de agua a una temperatura de 100°, de los restos del disolvente. Se obtenía un polimerizado finamente granulado que tenía un peso molecular de 65.000 y después del secado un contenido de ceniza de 0'20 %.

120 100 gramos del polimerizado así obtenido eran tratados luego cuatro horas aproximadamente y a 70°. de temperatura en un recipiente agitador con 700 gramos de ácido clorhídrico y seguidamente lavados en agua para eliminar el ácido y secados. El producto final tenía un contenido de ceniza de 0'13 %.

125 Otra parte del polimerizado era tratado, seguido al tratamiento con vapor de agua, cuatro horas a 70°. en un recipiente agitador con la cantidad, siete veces más de alcohol etílico de 96 %, y seguidamente lavada con agua y secada. El producto final tenía un contenido de ceniza de 0'18 % en peso.

130 Otra parte del polimerizado, tratado en vapor de agua, era tratado ahora conforme la invención en un recipiente agitador 4 horas a 70° aproximadamente con la cantidad, siete veces más, de alcohol etílico de 96 % que era saturado antes con cloruro de hidrógeno introduciéndose al mismo tiempo tanto cloruro de hidrógeno que un pequeño sobrante de cloruro de hidrógeno abandonaba el reci-

135



140 piente agitador. Después de este tratamiento era lavado en neutro con agua y secado. El producto final tenía un contenido de cenizas de solamente 0'01 %.

Cuando se aplicaba ahora en lugar de alcohol etílico de 96% un alcohol etílico de 50 %, resultaba el contenido de ceniza 0'02 %.-

145 En un equipo de aparato Soxleth se introducía una parte del polimerizado, tratado en vapor de agua, se le trataba con alcohol isopropílico de 96%, añadiéndose simultáneamente tanto cloruro de hidrógeno que escapaba un pequeño sobrante de cloruro de hidrógeno. Pasadas cuatro horas, se interrumpía el tratamiento, - lavando el polimerizado para liberarlo del ácido y secándolo. El producto final tenía un contenido de ceniza de 0'02 %.

EJEMPLO 2º.-

150 La polimerización de etileno se hacía, utilizando un catalizador consistente en 1 molécula de tetracloruro titánico y 1 molécula de monocloruro dietil alumínico a temperaturas por debajo de 80º., no conteniendo el recipiente de reacción ningún disolvente inerte. El polimerizado era tratado en un aparato -Soxleth- con alcohol etílico de 96% cuatro horas, introduciéndose simultáneamente tanto cloruro de hidrógeno que escapaba una pequeña parte del cloruro de hidrógeno por la cabeza del aparato de extracción, lavándolo para liberarlo del ácido y secándolo. El producto final tenía un contenido de ceniza de 0'02 %.-

160

- REIVINDICACIONES -

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

165 1.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburo altamente polímero, caracterizado porque, habiendo sido fabricados los mismos por polimerización de hidrocarburos que contienen olefinas, especialmente de etileno, con excitadores para la polimerización que



170 contienen combinaciones metalorgánicas, oportunamente en presencia de disolventes orgánicos, es tratado el producto de polimerización convenientemente, después de la separación del disolvente orgánico inerte, en caso de que se trabaje en presencia de tal disolvente, al mismo tiempo con cloruro de hidrógeno, preferentemente, con alcoholes solubles en agua, lavándolo a continuación en neutro.

2.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburo altamente polímero, según 1ª reivindicación, caracterizado porque se realiza 175 el tratamiento preferentemente a temperaturas entre 60 y 80°.

3.- Procedimiento para la purificación de hidrocarburo altamente polímero, según 1ª y 2ª reivindicación, caracterizado porque tienen los alcoholes aplicados una concentración de más de 50% en peso.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE HIDROCARBURO ALTAMENTE POLIMERO" .-

Consta la presente memoria descriptiva de -siete hojas- numeradas y mecanografiadas en una sola cara.-

MADRID, 19 Noviembre de 1.955-

Producto de la Torre
S. P.