

227046



227046

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, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN-HOLTEN (ALEMANIA), por : "PROCEDIMIENTO PARA LA SULFOCLORIFICACION DE POLIETILENO".

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

Se ha propuesto ya fabricar polietilenos por la polimerización de etilenos con excitadores para la polimerización que contienen preferentemente combinaciones metalorgánicas. Como excitadores para la polimerización pueden servir por ejemplo mezclas de tetracloruro titánico y combinaciones de alquil aluminico, como monocloruro dietil aluminico o trietil aluminico o monocloruro diisobutil aluminico. En lugar de tetracloruro titánico puede aplicarse -  
5 también otras sales metálicas, por ejemplo acetato de acetyl cónico o acetato acetyl tórico. El peso molecular de los polimerizados originados pueden variar en márgenes relativamente amplias, o  
10 sea, aproximadamente, desde el peso molecular de 25.000 hasta los -



227046

pesos moleculares de más de 1,000.000, según las combinaciones de los excitadores para la polimerización y los excitadores para la polimerización que se aplica. La polimerización se realiza a presiones relativamente bajas, las cuales no sobrepasan generalmente 100 atmósferas, y a temperaturas desde 20 hasta 100°. aproximadamente. Escogiendo adecuadamente las condiciones de reacción, se obtienen polimerizados blancos y de grano fino, siendo el tamaño de las partículas por debajo de 0'25 mm., en la parte prevaeciente por debajo de 0'08 mm..

Además se ha propuesto ya sulfoclorificar polietilenos como se les obtiene por ejemplo por polimerización térmica de etileno. Estos polietilenos tienen por lo general pesos moleculares de 20.000 aproximadamente. Los mismos son relativamente bien solubles en disolventes orgánicos, por ejemplo, en tetracloruro de carbono, decalina. La sulfoclorificación del polietileno se efectúa en disoluciones, por ejemplo, en una disolución de polietileno en tetracloruro de carbono.

Los polietilenos, tal como se los obtiene mediante excitadores para la polimerización, que contienen combinaciones preferentemente metalorgánicas conforme la manera de proceder arriba citada, son, contrario a los polietilenos que se encuentran hasta el presente en el comercio, casi insolubles en disolventes orgánicos. La sulfoclorificación de polietilenos de esta clase no puede realizarse por lo tanto según el procedimiento corriente hasta el presente.

Se ha encontrado que se puede sulfoclorificar de una manera muy sencilla también tales polietilenos, cuando se dejan reaccionar sobre el polietileno sólido, en lo más posible finamente distribuido, una mezcla de dióxido sulfúrico gaseoso y cloro gaseoso. Era sorprendente que se puede realizar la sulfoclorificación en fases sólidas en ausencia de un disolvente o de otro líquido auxiliar, con velocidad de reacción suficiente y resultados favorables, no modificando con esto el polietileno en estructura, quedando el mismo también después



de la sulfoclorificación como sustancia blanca en forma de polvo.

La temperatura no debería sobrepasar esencialmente 100°. aproximadamente en el proceso de la sulfoclorificación. El margen de temperaturas más favorable está de 40-80°, pudiendo ser ventajoso realizar durante el tratamiento una exposición, por ejemplo, a la luz ultravioleta. La proporción de  $\text{SO}_2:\text{Cl}_2$  puede variarse, trabajándose generalmente a una proporción de 1:1 hasta 2:1, recibiendo de esta manera productos de reacción, cuyo contenido de azufre puede aumentarse hasta aproximadamente 10% en peso y su contenido de cloro hasta aproximadamente 20% en peso.

En muchos casos puede ser ventajoso interponer antes y después o al principio o al final de la sulfoclorificación un tratamiento con cloro gaseoso, pudiendo producirse de esta forma productos de reacción, cuyo contenido de cloro puede aumentarse hasta aproximadamente 50 %.

La realización técnica de la sulfoclorificación puede llevarse a cabo de diferentes maneras. Por ejemplo puede moverse el polietileno en hornos de piso mediante un dispositivo agitador y exponerlos a la influencia de una mezcla de gas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{Cl}_2$  convenientemente precalentada. Otros aparatos en que se puede realizar la sulfoclorificación son tambores giratorios, amasadoras, tornillos transportadores que se encuentran en recipientes horizontales o verticales, pudiendo aplicarse también aparatos similares como se suelen utilizar con la realización del procedimiento de escisión catalítica con catalizadores movidos.

Sobre todo es ventajosa la realización de la sulfoclorificación según el procedimiento de remolino laminar. Debido a la estructura del polietileno en granos muy finos no ofrece la realización de este procedimiento ninguna dificultad. La eliminación del calor de reacción puede efectuarse de manera diferente, por ejemplo sobre superficies laterales o poniendo en circulación  $\text{SO}_2$  respectivamente  $\text{Cl}_2$ ,



75 los cuales se pueden diluir en caso oportuno con gases inertes. Tam-  
bien, retornando una parte de los productos de reacción sólidos, pue-  
de regularse la eliminación del calor de reacción.

EJEMPLO 1º.

80 En un tubo de vidrio de 45 mm. de diámetro y 500 mm. de al-  
tura que estaba dotado de una camisa por la cual circulaba agua de 50º  
estando cerrado abajo por una frita de vidrio, se introducía 48 gra-  
mos, de polietileno en forma de polvo, que se había fabricado por po-  
limerización de etileno a presión normal y a una temperatura de 60-80º.  
por aplicación de un catalizador consistente en cloruro titánico y mo-  
nocloruro dietil aluminico, en presencia de un hidrocarburo del núme-  
85 ro de  $C_7-C_{10}$  saturado y liberado de combinaciones que contienen oxí-  
geno, del cual era separado por filtración y por el seguido trata-  
miento en vapor de agua, una vez terminada la polimerización. El po-  
lietileno así obtenido era un polvo blanco del cual tenía el 75% par-  
tículas del tamaño por debajo de 0'08 mm. y un peso molecular de -  
90 80.000. Por la frita de vidrio se introducía cada hora una mezcla  
de gas de 50 litros de cloro y 50 litros de dióxido sulfúrico que  
se había calentado antes a 50º.. El aparato fué expuesto a los ra-  
yos de una lámpara incandescente de 200 vatios, resultándose a estas  
condiciones una lecho de fluencia. Después de un tiempo de reacción  
95 de 6 horas se interrumpió el ensayo. El producto de reacción fué li-  
berado por evacuación gases absorbidos. Se obtenía un producto blan-  
co en forma de polvo con un contenido de cloro de 18'0 % en peso y  
un contenido de azufre de 3'2 % en peso.

EJEMPLO 2º.

100 En el aparato descrito en el primer ejemplo se introducía  
48 gramos de un polietileno con un peso molecular de 900.000. Por la  
frita de vidrio se introducía cada hora una mezcla de 60 litros de -  
dióxido sulfúrico y 30 litros de cloro. La temperatura del agua en  
circulación era de 60º.C.. La exposición se realizaba como se ha des-



105 crito en el ejemplo 1<sup>a</sup>., resultando bajo estas condiciones un lecho de fluencia. Después de una duración de 6 horas se interrumpió el ensayo, siendo purificado el producto por evacuación. Se obtuvo un producto final con 12'5 % de cloro y 5'8 % de azufre.

EJEMPLO 3<sup>a</sup>.

110 Se introducía primero 48 gramos de polietileno con un peso molecular de 900.000 en un aparato como el descrito en el ejemplo 1<sup>a</sup>., siendo tratado a una temperatura de 80<sup>a</sup>. cuatro horas en lecho de fluencia con cloro. Seguidamente era bajada la temperatura a 50<sup>a</sup>., siendo conducida cada hora una corriente de gas de 55 litros de cloro y 55 litros de dióxido sulfúrico por las sustancia que se encontraba en el lecho de remolino. Después de una duración de reacción de dos horas y la purificación por evacuación se presentaba un producto con 38'7 % de cloro y 0'8 % de azufre.

EJEMPLO 4<sup>a</sup>.

120 48 gramos de un polietileno con un peso molecular de 1,400.000 fueron sulfoclorificados cinco horas a 65<sup>a</sup>.C. en condiciones citadas en el ejemplo 1<sup>a</sup>.. Se trabajaba cada hora con una mezcla de 80 litros de dióxido sulfúrico y 40 litros de cloro. Después de este tiempo se trataba cada hora dicho producto a 65<sup>a</sup>.C. con 100 litros de cloro en lecho de fluencia por tres horas. El producto resultante contenía después de la purificación 30'8 % de cloro y 3'1 % de dióxido sulfúrico.

-REIVINDICACIONES-

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

1) Procedimiento para la sulfoclorificación de polietilenos por tratamiento de los hidrocarburos polímeros con una mezcla de cloro gaseoso y dióxido sulfúrico gaseoso, caracterizado porque se deja reaccionar esta mezcla de gas a temperaturas que no sobrepasen esencialmente 100 grados sobre polietileno de grano fino preferentemente en



polvo, en ausencia de líquidos auxiliares.

- 2). Procedimiento para la sulfoclorificación de polietileno, según 1ª reivindicación, caracterizado porque se aplica como producto base polietileno que fué producido por polimerización de etileno mediante excitadores para la polimerización, que contenían preferentemente combinaciones metalorgánicas, a presiones por debajo de aproximadamente 100 atmósferas y temperaturas por debajo de 100°, utilizándose por ejemplo mezclas de tetracloruro titánico y combinaciones de alquil aluminico.
- 140
- 3). Procedimiento para la sulfoclorificación de polietileno, según 1ª y 2ª reivindicación, caracterizado porque se realiza la sulfoclorificación a temperaturas entre 40 y 80°..
- 145
- 4). Procedimiento para la sulfoclorificación de polietileno, según 1ª a 3ª reivindicación, caracterizado porque durante el tratamiento se le somete a una exposición de luz ultravioleta.
- 150
- 5). Procedimiento para la sulfoclorificación de polietileno, según 1ª a 4ª reivindicación, caracterizado porque se realiza antes o después de la sulfoclorificación un tratamiento con cloro gaseoso.
- 6). Procedimiento para la sulfoclorificación de polietileno, según 1ª a 5ª reivindicación, caracterizado porque se realiza la sulfoclorificación mediante el procedimiento de remolino laminar.
- 155
- 7). "PROCEDIMIENTO PARA LA SULFOCLORIFICACION DE POLIETILENO".

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

MADRID, 9 Marzo de 1.956.

Red. de la Torre