

16 SEP. 1959



251.817

251817

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N .

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TECHNOPLAST-SPINDLER A.G., entidad suiza, establecida en Buochs, Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLVOS DE POLIETILENO SECOS FINAMENTE DIVIDIDOS Y FLUYENTES".-

La división fina y la obtención de polvos secos y fluyentes de materias de alto peso molecular, especialmente de polietileno, es técnicamente de gran importancia para la preparación de dispersiones y para fines de estratificación. El polietileno sólido tiene la propiedad de que no puede triturarse nada más que de manera incompleta por vía mecánica, p.e., mediante molienda, y además, de que suministra con ello polvos, que debido a la estructura irregular y de cantos vivos de sus diversas partículas, resultan inapropiados, p.e. para la estratificación uniforme con ayuda de dispositivos estratificadores usuales.



1817

Es conocido el disgregar materias de alto peso molecular, para convertirlas en pequeñas partículas, disolviéndolas en un disolvente y enfriándolas a continuación lentamente, mientras se agita al mismo tiempo vivamente. Es importante en esta forma de procedimiento, el que el enfriamiento de la solución de la materia de elevado peso molecular, se realice lenta y uniformemente, para conseguir en cada caso tan sólo una sobresaturación insignificante de la solución, y con ello, el que únicamente precipite una pequeña proporción de la materia sólida de alto peso molecular por unidad de tiempo, así como también la fuerte agitación simultánea, con la cual se consigue que la pequeña proporción de materia sólida obtenida, resulte dividida en el mayor número de partículas individuales. Los inconvenientes de este procedimiento son conocidos. El enfriamiento lento de la solución de la materia de alto peso molecular constituye ya un proceso que exige mucho tiempo; pero aparte de esto, se precisa también una considerable energía mecánica para el removido rápido de las soluciones, más o menos viscosas. Además es muy difícil la obtención de la materia seca, finamente distribuida, y teniendo en cuenta puntos de vista económicos, resulta incluso imposible en la mayoría de los casos, ya que el líquido no puede ser eliminado en frío, p.e. mediante filtración o prensado, nada más que de manera incompleta, estando ligado el secado absoluto a un considerable consumo de tiempo y a pérdidas de disolvente. Así es sabido, que el polietileno precipitado desde disolventes, no puede ser liberado en frío nada más que a lo sumo hasta un contenido residual de líquido de 30 -40 % en peso del disolvente. La proporción de líquido residual en el polietileno, no puede ser eliminada nada más que lentamente, por evaporización a temperaturas relativamente bajas, ya que, a temperaturas más elevadas, se produciría

251817



una nueva solución y con ello, un encallecimiento del polietileno.

Ha sido propuesto también ya, el precipitar polietileno desde una solución en un disolvente, mediante la adición de un no disolvente, al mismo tiempo que se tritura por vía mecánica. A este respecto se agrega a una solución caliente de polietileno, bien sea en caliente o bien después de enfriada, un no disolvente en cantidades tales, que la materia sintética sea precipitada en forma de partículas pequeñas. El inconveniente de este procedimiento reside en que se precisan considerables cantidades de disolvente y en que no puede darse al procedimiento forma económica. Por una parte, a saber, únicamente se consigue separar en frío una parte de la mezcla de líquidos, según se ha mencionado ya, y por otra parte, hay que volver a separar, p.e. mediante destilación, la parte de líquido separada para poder utilizarla en una fase siguiente del procedimiento.

El invento se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de polvo de polietileno seco, finamente distribuido y fluyente, que se caracteriza, entre otras cosas, por su gran economía, sencillez de realización y su aplicación a cantidades de polietileno todo lo grandes que se deseen.

El objeto del invento es un procedimiento para la obtención de polvos de polietileno secos, finamente distribuidos y fluyentes, empleándose disolventes orgánicos, procedimiento que se caracteriza porque el polietileno de partida se disuelve a temperatura elevada en una mezcla de disolventes del polietileno y no disolventes del mismo, de un punto de ebullición más elevado en comparación con los disolventes, a continuación de lo cual se destilan a temperatura elevada por lo pronto en



esencia los disolventes, hasta prácticamente su eliminación total, y sólo entonces se destilan las partes restantes de los no disolventes, mientras que durante la destilación se trabaja al mismo tiempo bien la masa sólida resultante del polietileno, que contiene líquido, fragmentándola y removiéndola constantemente.

Como no disolventes se emplean en el procedimiento de acuerdo con el invento, especialmente aquellos compuestos orgánicos, cuya temperatura de ebullición sea al menos 10°, y preferentemente a lo sumo 70 - 80°, especialmente 40 - 60°, superior a la temperatura de ebullición del disolvente. Es preferible utilizar no disolventes, cuya temperatura de ebullición queda en la gama de alrededor de 90 - 100° hasta aproximadamente 170°, preferentemente entre 120 - 150°. Como disolventes se da preferencia a disolventes del polietileno que hiervan en la gama de alrededor de 70 hasta aproximadamente 150°, prefiriéndose especialmente una temperatura de ebullición de alrededor de 75 - aproximadamente 120°.

En principio pueden emplearse todos los disolventes para el polietileno, siempre que sus temperaturas de ebullición se hallen por debajo de las del no disolvente empleado al mismo tiempo, y preferentemente dentro de las gamas de ebullición indicadas. Se da especial preferencia a los hidrocarburos halogenados, tales como el tetracloruro de carbono, el tricloroetileno, el percloroetileno o similares. Estos no sólo proporcionan buenos resultados en la disgregación del polietileno bruto, sino que se utilizan también con especial ventaja, por ejemplo, para la seguridad del servicio, dada su incombustibilidad.

Pero también otros conocidos disolventes para el polie-



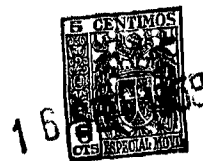
16

15 48 17

tileno, p.e. los hidrocarburos aromáticos, tales como el benzol, el toluol, el xilol o fracciones de hidrocarburos disolventes del polietileno, pueden ser utilizados de acuerdo con el invento. Como disolventes para el polietileno se entiende en general, de acuerdo con el invento, cualquier líquido orgánico, que a temperaturas elevadas, proporcione con el polietileno sólido soluciones claras.

También para los agentes no disolventes puede decirse que, en principio, pueden utilizarse todos los no disolventes para el polietileno, siempre que su temperatura de ebullición se halle por encima de la temperatura de ebullición del disolvente empleado al mismo tiempo. Se da preferencia como no disolventes a los compuestos orgánicos, cuyas temperaturas de ebullición se hallen dentro de las gamas de ebullición anunciadas, prefiriéndose especialmente los compuestos orgánicos oxigenados, p.e. alcoholes, éteres o alcoholes éteres. Como alcoholes pueden emplearse p.e. alcoholes alifáticos, tales como el butanol o éteres de alcoholes superiores; en especial se prefiere la utilización de semi-éteres del glicol, preferentemente glicol metílico, etílico, propílico o butílico. Ahora bien, no disolventes utilizables de acuerdo con el invento, son también otros compuestos orgánicos oxigenados, p.e. las cetonas o también los aldehidos. Otra clase de no disolventes son p.e. los hidrocarburos parafinados alifáticos o mezclas de tales hidrocarburos, p.e. bencinas de petróleo, que preferentemente hierven en la gama de temperaturas citada para los no disolventes. Bajo la denominación de no disolventes para el polietileno debe entenderse en general, de acuerdo con el invento, cualquier líquido orgánico, que no sea capaz, a temperaturas elevadas, por debajo del punto de fusión del polietileno, de disol-

254817



ver el polietileno sólido para formar una solución clara.

El procedimiento de acuerdo con el invento se diferencia de los conocidos procedimientos de división de materias de elevada peso molecular, que consiguen la distribución fina mediante enfriamiento lento y sobresaturación insignificante, al mismo tiempo que se agita rápidamente por vía mecánica, en los procesos reactivos que provocan la división fina del polietileno y la conservación de esta distribución fina. Mientras que en los procedimientos descritos la disgregación se consigue mediante una influenciación física o alternativamente mecánica, se aprovecha, de acuerdo con el invento, de manera ingeniosa la actividad química del no disolvente para el polietileno, para fines de la distribución fina. Esta distribución o división fina del polietileno de partida, por lo tanto, es fundamentalmente independiente de cualquier influenciación física o mecánica, es decir, la disgregación del polietileno.

De acuerdo con el invento, el material de partida se disuelve a temperaturas elevadas, por lo pronto en la mezcla de disolventes y no disolventes para el polietileno. Con ello se consigue una distribución uniforme del polietileno a través de toda la solución y con ello, una puesta en contacto directo entre las diversas cadenas de polietileno y el no disolvente. Gracias a la elección de las temperaturas de ebullición del disolvente y del no disolvente resulta posible, de acuerdo con el invento, el destilar ya a continuación primera y sustancialmente el disolvente de la solución de polietileno. Con ello no se ve influenciada la fina distribución y la mezcla del polietileno y el no disolvente. Cuando se ha extraído una cantidad suficiente de disolvente de la mezcla, comienza a predominar la acción del no disolvente, de modo que precipita el po-

25 18 17

16



lietileno. Debido a la distribución y mezcla completamente uni-
formes e íntimas del polietileno y el no disolvente en la solu-
ción, al precipitar el polietileno, cada una de las partículas
de polietileno precipitadas es rodeada inmediatamente por una
5 envoltura de líquido ya no disolvente, provocándose con ello,
por una parte, una distribución extremadamente fina de las par-
tículas de polietileno, mientras que por otra parte se impide
que estas finas partículas se conglomeren formando granos ma-
yores. Sustancial es, por lo tanto, el que la distribución fina
10 y la protección de las pequeñas partículas se consigue y se con-
serva independientemente de toda influenciación mecánica o fí-
sica de la materia de alto peso molecular precipitada, y sí tan
solo por la acción química del no disolvente. De la mezcla ob-
tenida de polietileno y mezcla de líquidos, se puede extraer
15 ahora ya la parte de disolvente todavía presente mediante desti-
lación, mientras que se deja por lo pronto una cantidad sufi-
ciente del no disolvente como protección de las finas partícu-
las y hasta que no se ha eliminado prácticamente todo el disol-
vente, no se extrae la parte residual del no disolvente, sin
20 que ahora haya que temer ya que las finas partículas se conglo-
meren.

Es importante para la eliminación del disolvente en la
fase primera, el que en la precipitación del polietileno se man-
tenga lo más ampliamente posible una distribución uniforme del
25 no disolvente sobre las partículas de polietileno. Para ello es
preciso que durante la extracción del disolvente, la masa sóli-
da de polietileno obtenida en la precipitación, que contiene lí-
quido, sea bien trabajada mecánicamente, fragmentándola y remo-
viéndola. Si se omite este trabajo mecánico simultáneo, enton-
30 ces se comprueba, que no pueden obtenerse polvos satisfactorios.



16

15 13 17

Este trabajo mecánico de acuerdo con el invento, se diferencia fundamentalmente en su clase y significación, de la agitación mecánica durante los conocidos procedimientos de precipitación. Mientras que en éstos el movimiento ha de ser tan violento, que a las diversas partículas se transmite un efecto de fuerza mecánico, fragmentándolas, pueden emplearse, de acuerdo con el invento, dispositivos de marcha relativamente lenta, en los que no se ejercen acciones sobre las diversas partículas, sino que la torta de polietileno obtenida, húmeda y sólida, es fragmentada de manera suficiente durante la extracción del disolvente, siendo trabajada de tal modo, que se mantiene una distribución lo más uniforme posible del no disolvente por toda la masa de polietileno.

Se supone, que al omitir esta medida, la corriente de vapor del disolvente que se evapora del interior de la torta, arrastra por lavado la envoltura del no disolvente de las partes de polietileno situadas en el recorrido del vapor, siendo entonces posible un ataque directo del disolvente caliente sobre las partículas de polietileno, que entonces, al menos parcialmente, son inicialmente disueltas superficialmente, conglomerándose así para formar productos encallecidos al menos parcialmente. Es, por lo tanto, importante para el tratamiento mecánico de acuerdo con el invento, el que la evacuación del disolvente de la torta sólida de polietileno, sea facilitada de tal modo por la fragmentación y trituración de grumos mayores y un removido suficiente del material sólido, que p.e. se evite tal efecto de lavado y que la envoltura de no disolvente alrededor de las diversas partículas de polietileno se conserve, por lo contrario, lo más uniforme posible.

La diferencia fundamental en el tratamiento mecánico por

25 18 17



el procedimiento de acuerdo con el invento, frente a la agitación mecánica de por procedimientos de distribución conocidos, se desprende de los dispositivos mecánicos a emplear en cada caso. Mientras que los procedimientos conocidos trabajan con
5 agitadores de marcha muy rápida, proporcionan buenos resultados de acuerdo con el invento, los aparatos mezcladores, tales como amasadores y dispositivos de trabajo similares, en los que la torta sólida de polietileno y el polvo de polietileno, que en el curso del procedimiento se hace más suelto y fluyente,
10 son trabajados bien, aún cuando el dispositivo sea en sí lento en su movimiento, Son apropiados para este tratamiento mecánico p.e. también aparatos agitadores, cuyo agitador está realizado de tal modo, que el material sólido sea bien trabajado en la caldera, de forma que las partes de abajo de la carga, sean
15 impulsadas constantemente hacia arriba y a la inversa. Estos dispositivos agitadores son impulsados preferentemente a velocidades muy lentas, p.e. a una velocidad de giro del agitador de una vuelta en p.e. 1-10 segundos. Se desprende inmediatamente, el que un agitador de marcha tan lenta, no tiene influencia
20 ninguna sobre el tamaño de partícula del polietileno precipitado.

La destilación del disolvente y del no disolvente, se realiza especialmente en el vacío. Esto no solamente proporciona un considerable acortamiento del procedimiento de destilación; es además necesario para una eliminación suficiente, económica y técnicamente satisfactoria, de los líquidos, cuando
25 las temperaturas de ebullición de los líquidos empleados sean tan elevadas, a la presión normal, que para la destilación sean necesarias temperaturas superiores a la temperatura de ablandamiento y de fusión del polietileno, ya que de otro modo, se vuel-
30

25 18 17

16



ve a perturbar nuevamente la distribución fina del polvo. Para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento se prefiere no utilizar desde un principio un vacío de un valor constante, sino emplear, al ir progresando la duración de la destilación, un vacío cada vez más elevado. Con ello se consigue, por una parte, una velocidad controlable en la eliminación de los líquidos, y por otra parte resulta posible destilar primeramente de manera sustancial el disolvente, de más bajo punto de ebullición y, sólo después de haberlo prácticamente eliminado por completo, se destila el no disolvente, de punto de ebullición más elevado. Las presiones finales del procedimiento de acuerdo con el invento, pueden regularse hasta pocos milímetros, p.e., 3 - 10 mm Hg, dado el caso, empero, todavía más bajas.

La disolución del polietileno se realiza a temperaturas elevadas, preferentemente inferiores al punto de ablandamiento y de fusión del polietileno. Se prefiere además llevar a cabo la disolución del polietileno por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente, puesto que entonces se suprimen medios auxiliares, tales como refrigeradores de reflujo o recipientes de presión, que ocasionan gastos adicionales. Se da especial preferencia para la disolución, a una gama de temperaturas de alrededor de 70 hasta aproximadamente 95°, especialmente alrededor de 80 a 90°. Para acelerar el proceso de disolución, se puede remover el contenido del reactor con dispositivos agitadores usuales. Resulta posible no disolver desde un principio el polietileno en la mezcla de disolventes y no disolventes, sino que existe también la posibilidad de disolver el polietileno primeramente tan sólo en el disolvente, y agregar entonces la cantidad necesaria del/no disolvente. Si se



251847

procede de este modo, entonces, o bien hay que precalentar el no disolvente agregado, o bien cuidar de que mediante un suministro de calor suficiente, no se precipite todavía ningún polietileno durante la adición del no disolvente.

5 Para el procedimiento de acuerdo con el invento puede ser preferible realizar la destilación de los líquidos a temperaturas ligeramente inferiores a la gama de temperatura de disolución, indicada como ventajosa. Preferentemente no se emplean entonces temperaturas inferiores a 35^o por debajo de la
10 temperatura de disolución, especialmente inferiores a 25^o. El mantenimiento de las temperaturas elevadas durante la precipitación del polietileno y la destilación de la mezcla de disolventes, es necesario, a la vez que conveniente, para el procedimiento de acuerdo con el invento. Según se ha indicado, no
15 es posible a temperaturas bajas, p.e. temperaturas ambiente, obtener en un tiempo económicamente satisfactorio, y sin pérdidas considerables de disolvente, un polvo de polietileno prácticamente seco. Las partes de líquido retenidas a temperaturas
20 bajas, que pueden ascender hasta 30 - 40% en peso, han de ser expulsadas a temperaturas elevadas para su rápida eliminación y recuperación económica. Resulta también conveniente el mantenimiento de las temperaturas elevadas en el procedimiento de acuerdo con el invento, por motivos del balance de energía. De acuerdo con el invento, no se pierden por esta medida ninguna
25 cantidad de calor sin aprovechar.

 Si la destilación de la mezcla de disolventes se realiza en el vacío, entonces se puede, por lo menos al comienzo de la destilación, en que existen grandes cantidades del disolvente, más volátil, producir un ligero enfriamiento de la mezcla
30 de reacción. Tal enfriamiento ligero, mantenido dentro de los

25 18 17



límites citados, no es, empero, necesariamente perjudicial para el procedimiento de acuerdo con el invento y, dado el caso, incluso es deseable. Este enfriamiento fomenta efectivamente la acción de la extracción del disolvente, es decir, la precipitación del polietileno finamente distribuido. De este modo resulta posible que prácticamente todo el polietileno contenido en una carga, sea precipitado por completo en muy breve tiempo, p.e., al cabo de pocos minutos, y de manera casi repentina, de modo que para el paso de una solución viscosa clara a una masa sólida y al poco tiempo aparentemente seca por fuera, se precisan únicamente unos pocos minutos.

En una forma de realización preferente del invento, empero, no se permite que se produzca tal enfriamiento del material de la reacción durante la destilación de los líquidos. Aquí se lleva a cabo la destilación, especialmente la destilación del disolvente, a las temperaturas de disolución o incluso a temperaturas superiores a las empleadas para la disolución del polietileno en la mezcla de líquidos. De acuerdo con el invento, la destilación de los componentes líquidos se lleva a cabo en esta forma de realización en una gama de temperaturas de alrededor de 70 hasta aproximadamente 95°, prefiriéndose especialmente la gama de temperatura de alrededor de 80 a aproximadamente 95°.

En el curso del procedimiento de acuerdo con el invento, se previene entonces, deliberadamente y en absoluto, de una precipitación del polietileno por enfriamiento. Esta precipitación del polietileno se produce aquí únicamente por la extracción del disolvente mediante destilación. Si bien en este caso la precipitación del polietileno no tiene lugar tan rápidamente, se ha podido comprobar, sin embargo, que los polvos de polietileno obtenidos en esta forma de realización del procedi-



miento, resultan especialmente uniformes y homogéneos en su tamaño y forma de partícula. Ello se atribuye a que se excluye por completo toda precipitación incontrolada, tal como puede producirse parcialmente, dado el caso, si se enfría al mismo tiempo.

Con el fin de evitar un descenso o un descenso demasiado fuerte de la temperatura de la masa durante la destilación de la mezcla de disolventes, es necesario suministrar calor a la mezcla de la reacción. Ello puede realizarse de la manera usual, p.e. caldeando la camisa del reactor. Para la calefacción de la camisa se da preferencia a temperaturas de aproximadamente 80 - 95°. El tratamiento mecánico descrito durante la extracción del disolvente, es importante además de para el efecto indicado, también para una transmisión térmica uniforme del calor de la camisa a la masa de materia sólida. Si se desea realizar la destilación a la temperatura de disolución o a una superior, entonces hay que cuidar de que la cantidad de calor suministrada compense al menos la pérdida de calor producida por la evaporación. Ello se puede conseguir fácilmente, p.e. regulando la velocidad de la destilación o bien cuidando mediante serpentinas o superficies de caldeo introducidos adicionalmente, de que una cantidad de calor correspondientemente grande sea transmitida al reactor en la unidad de tiempo.

Precisamente por el hecho de que en el procedimiento de acuerdo con el invento pueda calentarse la mezcla de la reacción y la pared del reactor a temperaturas apenas inferiores al punto de ablandamiento y de fusión del polietileno, es por lo que resalta la acción fundamentalmente nueva del procedimiento. Se ha comprobado, efectivamente que, a pesar de estas temperaturas elevadas, no se produce ninguna influencia perju-



1817

5 dioial sobre el tamaño de partícula, ya que debido a la extracción, primeramente, del disolvente, mientras se deja la envoltura de no disolvente alrededor de las partículas de polietileno, de acuerdo con el invento, las diversas partículas finísimas son estables incluso a las temperaturas así elevadas, no conglomerándose para formar partículas mayores.

10 La destilación de la mezcla de líquidos se lleva a cabo preferentemente hasta el secado prácticamente completo del polvo. El residuo de líquido en el polvo de polietileno debe ascender a lo sumo a aproximadamente 1% en peso, y especialmente, a no más de 0,2 a 0,4% en peso del polietileno. De este modo se consigue una recuperación prácticamente total también de la fracción del no disolvente de alto punto de ebullición, de modo que el destilado puede ser empleado nuevamente para la

15 distribución fina, sin más ni más, no siendo necesario un ajuste nuevo de la proporción entre disolvente y no disolvente en la mezcla, nada más que al cabo de lapsos de tiempo bastante largos.

20 En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con el invento, resulta posible regular de antemano el tamaño de partícula del polvo de etileno que se desea obtener, de modo que al menos la mayor parte de todo el polvo obtenido, se encuentre en la gama deseada, dentro de límites relativamente estrechos. Como, según se ha dicho, ha de considerarse el no disolvente como el componente sustancial de la reac-

25 ción para el proceso de la división o distribución, es natural que la regulación del tamaño de partículas sea determinada por la cantidad y la naturaleza del no disolvente. En general puede decirse que, mediante la variación de la proporción de peso entre el no disolvente y el polietileno empleado, se determina

30

25 18 17



5 el tamaño de partícula del polvo de polietileno obtenido, de modo que mientras más fino se desee el polvo de polietileno, hay que emplear tanto más no disolvente en relación con el polietileno, y a la inversa, mientras más basto se desee el grano del polvo obtenido, tanto menos no disolvente deberá emplearse en relación con el polietileno utilizado.

10 También de esto se desprende la forma de actuación del no disolvente durante la distribución fina. Cuanto más no disolvente exista, tanto menor es la posibilidad de que las finísimas partículas de polietileno precipitadas se agrupen para formar granos mayores, ya que incluso las partículas más pequeñas quedan rodeadas por una envoltura de líquido suficientemente protectora.

15 Para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento, se da preferencia a relaciones de peso entre los no disolventes y el polietileno empleado, que ascienden al menos a 1 : 8, moviéndose preferentemente dentro de la gama de 1 a 2 : 6, hasta 1 : 1. Dentro de la gama indicada se obtienen al elegirse pequeñas cantidades de no disolvente, polvos de polietileno de grano relativamente basto, cuyo tamaño de partícula, p.e., es en su mayor parte del orden de 400 - 500 μ . En la gama de relación de mayores cantidades de no disolvente, se obtienen polvos de polietileno finísimos, cuyo tamaño de partícula es en su inmensa mayoría, p.e. inferior a 40 μ , p.e., de 1 a 10 μ .

25 Fundamentalmente no existen límites hacia arriba para la cantidad del agente no disolvente, como es natural. Los límites superiores señalados, han sido dados exclusivamente desde puntos de vista económicos, ya que naturalmente resulta indeseable tener que extraer en la destilación del líquido un exceso

30

254847

15



del no disolvente, más difícilmente volátil, innecesario para la distribución fina.

La elección de la cantidad de no disolvente a emplear en cada caso, viene determinada por toda una serie de factores. Se ha comprobado, en efecto, que dentro del grupo de los no disolventes para el polietileno, existen considerables diferencias en las propiedades de los no disolventes de cada caso. Así, las propiedades no disolventes de los diversos compuestos, están acusadas de manera más o menos fuerte, p.e. a base de su constitución o a base de la proporción entre grupos polares y grupos hidrocarburos. En la aplicación del procedimiento de acuerdo con el invento se ha comprobado que, mientras más fuertemente acusadas sean las propiedades del no disolvente, tanto menos no disolvente es necesario para conseguir una determinada distribución fina.

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con el invento se prefiere, por lo tanto, emplear no disolventes, que frente al polietileno, muestren cualidades no disolventes lo más fuertes posibles. Esta forma de realización tiene toda una serie de ventajas importantes, ya que la pequeña cantidad de no disolvente para ella necesaria, repercute favorablemente en diversos aspectos sobre la realización y economía del procedimiento. Así, p.e. es preponderante en la disolución del polietileno en la mezcla de líquidos que no contenga nada más que poco no disolvente, la acción del disolvente, de modo que únicamente se precisan relativamente pequeñas cantidades de la mezcla de líquidos para la disolución del polietileno. Ello resulta de considerable importancia, ya que con ello disminuye el tiempo total necesario para la destilación y la cantidad de energía a aplicar para la vaporiza-



251817

ción. Para la destilación es naturalmente también ventajoso que únicamente sea necesario extraer una pequeña cantidad del no disolvente, más difícilmente volátil.

Así p.e. se comprueba al comparar el empleo de butanol, por una parte, y por otra de etilglicol, o sea el semiéter del glicol, que el butanol es un no disolvente con propiedades no disolventes relativamente más débiles que las del etilglicol. Así, p.e., si se desea regular el polietileno en cada caso a un determinado tamaño de partícula siempre igual, entonces es preciso emplear una cantidad de butanol considerablemente mayor (aproximadamente el doble), que de etilglicol. Por otra parte, si se emplea en cada caso las mismas cantidades de butanol que de etilglicol, se obtiene un producto considerablemente más fino al utilizarse el etilglicol. Este hecho es fácilmente comprensible, si se tiene en cuenta que, en el caso del butanol, únicamente se dispone de un grupo polar de oxígeno por 4 átomos de carbono, mientras que en el caso del etilglicol corresponden 2 grupos polares de oxígeno a igual número de grupos de carbonos. Adicionalmente repercute también, como es natural, el punto de ebullición más elevado del etilglicol, en el sentido de que puede utilizarse una menor cantidad de este no disolvente.

Junto a estas propiedades del no disolvente, es además de importancia para la elección de la cantidad del no disolvente en relación con el polietileno empleado, el peso molecular del polietileno, la diferencia de punto de ebullición entre el disolvente y el no disolvente, y el tamaño de grano deseado. Se ha comprobado que, mientras más elevado sea el peso molecular del polietileno, tanto más no disolvente tiene que ser empleado, si se desea conseguir una distribución fina determinada. Mientras menor sea también la diferencia de los puntos de



95 48 47

ebullición entre el disolvente y el no disolvente, tanto mayor hay que elegir la cantidad del no disolvente, puesto que de otro modo se evapora ya durante la destilación del disolvente tal cantidad del no disolvente, que la concentración final del no disolvente resulta demasiado pequeña, con lo cual se produce un indeseable aumento del tamaño de partícula.

Para la mezcla de líquidos formada por los disolventes y los no disolventes, se prefieren partes en peso de disolvente y no disolvente, que se muevan en la gama de a lo sumo 10 : 1 preferentemente de aproximadamente 1 : 1, empleándose especialmente una gama de mezcla de aproximadamente 4-8 partes de disolvente por una parte de no disolvente. Para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento, no es de importancia fundamental la elección de estas proporciones de mezcla, ya que, según se ha mencionado, lo decisivo es la proporción entre el no disolvente y la cantidad total de polietileno empleada. En principio, por lo tanto, pueden utilizarse todas las mezclas de líquidos que disuelvan el polietileno a las temperaturas indicadas. Estas mezclas se emplean entonces al menos en cantidades tales, que la cantidad total disponible de no disolvente, satisfaga la proporción necesaria entre el no disolvente y el polietileno.

También aquí son los puntos de vista económicos los que hacen deseable el empleo de las proporciones de mezcla indicadas, ya que p.e. con un exceso demasiado grande de disolvente, aumentan de manera indeseable el tiempo de destilación necesario y la energía de vaporización.

También la proporción en peso entre la mezcla de líquidos a emplear y el polietileno en bruto, viene determinada por la exigencia de una cantidad suficiente de no disolvente. Tenien-



26 18 168

do en cuenta los datos anteriormente expuestos, se prefiere emplear relaciones de peso entre la mezcla líquida de disolvente y no disolvente y el polietileno, de al menos 1 - 2 : 1, y preferentemente de a lo sumo alrededor de 4 : 1. El límite inferior, empero, únicamente se ve condicionado en principio por la exigencia de que se produzca una disolución efectiva del polietileno, mientras que el límite superior está determinado nuevamente por puntos de vista económicos y técnicos, a saber, por la aspiración de emplear cantidades de líquido lo menores posible.

Para el procedimiento de acuerdo con el invento pueden emplearse todos los polietilenos fabricados por los usuales procedimientos de polimerización a alta presión, dándose especial preferencia a los polietilenos de alta presión con un peso molecular en la gama de alrededor de 5000 hasta aproximadamente 40.000 (medido según Staudinger).

Dado el caso, puede clasificarse el polvo seco de polietileno obtenido, en tamaños de partícula uniformes, mediante los usuales procedimientos de tamizado y clasificación.

El procedimiento de acuerdo con el invento es extraordinariamente económico, ya que la mezcla de líquidos puede ser usada en ciclo todas las veces que se quiera, y limita los gastos de transformación del polietileno bruto en un polvo fino, a prácticamente los gastos de la cantidad de energía a emplear. La fabricación de polvos secos ofrece además las ventajas considerables del procedimiento de acuerdo con el invento. Así p.e. no es necesario transportar nada más que el polvo, y no, como en las dispersiones de polietileno hasta ahora usuales, también la fracción líquida al mismo tiempo. Los finos polvos de polietileno obtenibles de acuerdo con el invento, son extraordina-

25 18 17



riamente apropiados para la preparación de dispersiones acu-
sas. Tales dispersiones acuosas son muy superiores a las pre-
paradas a base de disolventes orgánicos. Así p.e. el agua no
es tan sólo un medio de dispersión barato, sino que es también
5 incombustible e inocua, y puede ser empleada en todas las ins-
talaciones corrientes, sin necesidad de medidas de seguridad
especiales. Las partículas de polietileno obtenidas por el pro-
cedimiento, son redondeadas hasta esféricas y uniformes en su
estructura. Los polvos obtenidos mediante molienda, no pueden
10 ser utilizados para estratificaciones uniformes, debido a su
constitución angulosa y de cantos vivos, mientras que los pol-
vos de acuerdo con el invento, son uniformemente bien fluyen-
tes, proporcionando con facilidad, al ser esparcidos, gruesos
de capas uniformes. No tienden a formar grumos o a aglomerarse,
15 tal como lo hacen hasta ahora los polvos de polietileno cono-
cidos.

Los polvos de polietileno obtenidos por el procedimien-
to de acuerdo con el invento, pueden ser empleados para fines
de recubrimiento, p.e. para el recubrimiento de metales, mate-
20 rias textiles, papel, y otros similares. Para ello pueden ser
utilizados, tanto en forma de polvo seco, como también en for-
ma de dispersiones.

Ahora bien, es sabido que las películas de polietileno
puras, tienen en la práctica ciertos inconvenientes. Así p.e.
25 es bastante elevada la corrosión por tensión de una película
de polietileno puro, de modo que al emplear objetos de metal
recubiertos, se producen fácilmente grietas en la película de
polietileno, con lo cual disminuye su acción protectora. En mu-
chos casos, p.e. en el recubrimiento de materias textiles, es
30 también insuficiente la flexibilidad de una película de poli-

25 18 17 10 SE



etileno puro. Es asimismo sabido, que la disposición del polietileno puro para dar acogida a materias extrañas, tales como pigmentos y materias de carga, es muy limitada, de modo que pueden presentarse dificultades, si se desean p.e. películas de polietileno fuertemente pigmentadas.

Para mejorar las cualidades del polietileno ha sido propuesto ya, el tratar el polietileno con poli-isobutilenos, p.e., con los productos conocidos bajo el nombre comercial de "Oppanol". Para ello se funden conjuntamente y se mezclan el polietileno y la materia adicional. Ahora bien, hasta ahora no se ha conseguido fabricar a partir de este producto, de manera económica, un polvo seco, fluyente y distribuido de manera en extremo fina. Especialmente para fines de recubrimiento se fabrica, de acuerdo con otra proposición, una solución de la materia de adición en un disolvente orgánico, y en esta solución se dispersa polvo de polietileno. Un inconveniente sustancial de esta proposición es el que en primer lugar, no puede obtenerse un polvo seco a partir de la mezcla de los dos componentes, y el que para las dispersiones, que son lo único que se puede fabricar con ellos se ve uno supeditado a un líquido orgánico en calidad de medio de dispersión.

De acuerdo con otra forma de realización del invento, resulta ahora posible, el obtener un polvo de polietileno finísimo, que esté intitamente mezclado con materias adicionales. En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con el invento, en la que se trata de preparar materias mixtas de polietileno en forma de polvos secos, se disuelve el polietileno a la vez que las materias adicionales, solubles en la mezcla de líquidos empleada, tales como polímeros sintéticos o naturales de un elevado grado de polimerización, y a continuación



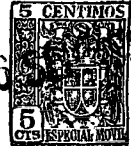
251817

se tratan de la manera descrita, para obtenerlos en forma de polvo.

Lo característico de esta forma del procedimiento según el invento es, por lo tanto, el que aquí no se disuelve el polietileno sólo en la mezcla de disolvente y no disolvente, sino junto con la materia adicional. A partir de esta solución se obtiene entonces el polvo, de la manera descrita. Ante la natural sorpresa se ha comprobado, que el proceso de la formación del polvo no se ve influenciado perjudicialmente de ninguna manera por la presencia de las materias adicionales. Dicha formación, por el contrario, tiene lugar de la misma manera, obteniéndose un polvo, cuyas diversas partículas, incluso siendo todo lo pequeñas que se quiera, consisten en una mezcla íntima del polietileno con la materia adicional.

La fase de la solución del procedimiento de acuerdo con el invento, puede realizarse de diversas maneras. Así, p.e. es posible por el procedimiento según el invento, el tratar una mezcla de polietileno y de una materia adicional, ya preparada y p.e. obtenible en el mercado. Ahora bien, ppr una serie de motivos, p.e. motivos de economía, se prefiere el disolver el polietileno y la materia adicional por separado, simultánea o sucesivamente, y seguir después tratando esta mezcla. A este respecto se da asimismo preferencia, a disolver en la mezcla de líquidos primeramente la materia aditiva y emplear después esta solución para disolver la proporción de polietileno necesaria.

En esta realización del procedimiento resultan diversas ventajas. Por un lado se economiza un proceso de fusión separado, en el que el polietileno es mezclado con la adición. Por el contrario, es posible mezclar íntimamente en una fase de



254847

trabajo el polietileno puro y la materia adicional, y tratar-
los al mismo tiempo para obtener un polvo seco y finamente dis-
tribuído. Debido a que la mezcla de los diversos componentes
sólidos se realiza a través del estado disuelto, queda además
5 asegurada una mezcla tan íntima de estos componentes sólidos,
como no puede conseguirse nada más que difícilmente en otros
procedimientos. Es evidente que esta mezcla íntima repercute
de manera extraordinariamente favorable sobre las cualidades
de una película fabricada a continuación a base de este polvo.

10 Como materias adicionales se emplean especialmente po-
límeros orgánicos solubles, de un alto grado de polimerización,
bien sean naturales o bien sintéticos. Como ejemplos citaremos
el caucho natural o polímeros sintéticos de un elevado grado de
polimerización, tales como los poli-isobutilenos, los polibuta-
15 dienos, los poli-isoprenos, polimerizados mixtos como los polí-
meros de butadieno y acrílo (p.e. el acríl-nitrilo), caucho clo-
rado u otras materias adicionales, que puedan mezclarse con el
polietileno. Si así se desea, se pueden trabajar también con el
polietileno mezclas de las más diversas materias adicionales.

20 Para la técnica del procedimiento no existe más condición para
la elección de las materias adicionales, que la de que sean al
menos parcialmente solubles, a las temperaturas de disolución
empleadas, en la mezcla líquida de disolvente y no disolvente
utilizada. Para la aplicación práctica, se limita además la elec-
25 ción de las materias adicionales, por el hecho de que en el fin
de aplicación planeado, los componentes de la mezcla sean compa-
tibles en la mezcla de sólidos y proporcionen cualidades técni-
cas mejoradas.

30 En una forma de realización especial del procedimiento
de acuerdo con el invento, se tratan conjuntamente polietilenos

25 18 17

16



de un grado de polimerización relativamente elevado, p.e. los de un peso molecular de 30.000 - 40.000, con polietilenos de un peso molecular relativamente bajo, p.e. los de un peso molecular de 2.000 - 3.000. También en esta forma de realización es posible, influir de manera favorable sobre las cualidades del polvo de polietileno, p.e. para la fabricación de películas. Se ha comprobado, en efecto, el que en la mezcla de los diversos polietilenos, el punto de fusión de la mezcla preparada únicamente desciende insignificanmente, mientras que, por el contrario, se mejora extraordinariamente la fusión y fluidez del polvo en la formación de la película.

Las materias adicionales se emplean en la realización del procedimiento de acuerdo con el invento, preferentemente en cantidades de hasta aproximadamente 50%, con relación al peso total de las materias sólidas. Son especialmente apropiadas cantidades de aproximadamente 5 a 35% en peso.

Según otra forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con el invento, es posible aumentar todavía más la economía, de manera decisiva. Es sabido, que hoy en día se produce gran cantidad de desperdicios de polietileno en la industria. Así p.e. se emplean en muchos casos materiales de embalaje (láminas o tejidos de hilos de polietileno, p.e. sacos para plátanos), que una vez utilizados se desperdician, por ser difícilmente recuperables. La recuperación de este material, todavía valioso, resulta difícil, siendo por lo general transformado por fusión en un granulado de poco valor, cuyas cualidades, empero, disminuyen sustancialmente debido a las materias extrañas presentes (suciedad, tintas de imprenta, etc.).

Según una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con el invento, es posible, empero, el reava-



20 19 1 16

lorizar precisamente estos residuos y tratarlos para obtener
polvos de polietileno de alta calidad. El procedimiento de acuer-
do con el invento, en el que se opera con una solución de poli-
etileno, hace posible, efectivamente, el disolver el polietileno
de desecho por lo pronto en la mezcla de disolventes y no disol-
ventes, purificar ahora, dado el caso, esta solución con ayuda
de medidas usuales, tales como filtrado o tratamiento con un
agente absorbente, como p.e. tierra infusoria, carbón activo o
similares, y después emplear la solución de polietileno purifi-
cada, para la fabricación del polvo. Es evidente, que esta for-
ma de realización del procedimiento de acuerdo con el invento,
es de suma importancia para la utilización económica del poli-
etileno.

Hemos llamado ya la atención sobre numerosas ventajas
del procedimiento de acuerdo con el invento, p.e. sobre la po-
sibilidad de una mezcla íntima y la economía especial mediante
la combinación de varios procesos en una fase de trabajo. Men-
cionaremos ahora especialmente otra ventaja importante del in-
vento. El procedimiento según el invento, permite obtener pol-
vos secos, fluyentes y distribuidos finísimamente, que consis-
ten en una mezcla íntima de los diversos componentes de mate-
rias sólidas. Se ha comprobado, que estos polvos mixtos pueden
ser tratados sin dificultad para obtener dispersiones acuosas
de alta estabilidad, lo mismo que los polvos de polietileno pu-
ro. El procedimiento de acuerdo con el invento proporciona, por
lo tanto, la posibilidad de trabajar a base de dispersiones acuo-
sas también con mezclas de diversos compuestos de alto peso mo-
lecular. Estas dispersiones acuosas proporcionan nuevas venta-
jas, debido a su incombustibilidad y a su inocuidad.

En la aplicación práctica de los polvos de varios com-



27 13 17

ponentes sólidos de acuerdo con el invento, puede comprobarse, que de acuerdo con la elección de la materia adicional, se puede influir en sentido favorable sobre las cualidades primitivas del polietileno. Así p.e. se consigue fabricar películas muy
5 flexibles, cuya corrosión de tensión está fuertemente rebajada y que tienen una gran capacidad de aceptación para materias extrañas, tales como pigmentos u otras materias de carga. Incluso cuando se desean películas fuertemente pigmentadas, se obtiene una buena formación de la película.

10 Es asimismo de gran importancia el que de acuerdo con el procedimiento según el invento, se puedan tratar productos resinosos, tales como p.e. los poli-isobutilenos, en concentraciones relativamente elevadas, para obtener polvos fluyentes y secos, si bien no pueden como tales, ser preparados para formar
15 harinas.

Para la realización del procedimiento del invento, ha demostrado ser asimismo especialmente conveniente, el trabajar en la destilación del disolvente, con una columna intercalada, cuyo reflujo se conduce directamente al reactor. Con ello queda
20 asegurado, el que, por una parte, las cantidades de no disolvente empleadas permanezcan efectivamente tanto tiempo en el reactor en que se realiza la distribución fina, que el disolvente pueda ser extraído por destilación. Es en especial conveniente, el emplear un cierto exceso de no disolvente, cuya cantidad corresponda aproximadamente a la cantidad de no disolvente
25 presente durante la destilación en la columna de destilación.

EJEMPLO 1

40 kg de polietileno con un peso molecular de 21.000 se disuelven en una mezcla de 160 kg de butanol-tricloroetileno,

25 18 17

16



consistente en 40 kg de n-butanol y 120 kg de tricloroetileno, todo ello en un mezclador caldeable, a 80 - 85^o, formándose una solución clara. Esta solución se pasa a un amasador, cuya camisa se caldea con agua caliente a una temperatura entre 85 y 95^o. Estableciendo un vacío lentamente creciente, se extrae de la solución, poco a poco, por lo pronto sustancialmente disolvente. Al cabo de un tiempo, de alrededor de 15 minutos, comienza a precipitar polietileno sólido de este líquido, que hasta entonces se ha ido haciendo cada vez más viscoso. En el curso de pocos minutos varía la constitución del contenido del amasador, pasando desde una dispersión a una papilla y rápidamente, a una masa sólida y aparentemente seca. Mediante un tratamiento mecánico suficiente en el amasador, se remueve esta masa sólida y se fragmenta continuamente de nuevo. La velocidad de destilación se regula a este respecto mediante ajuste del vacío, de modo que la temperatura de la masa de polietileno caldeada, no descienda a menos de 60 - 65^o. Al cabo de aproximadamente una hora, se encuentra en el amasador un polvo de polietileno fino, que prácticamente está seco. El residuo de líquido asciende a lo sumo a 0,2 a 0,4%. El polvo tiene una granulación finísima, sustancialmente uniforme. El tamaño de grano es en su parte predominante (90 a 95%), inferior a 10 μ .

EJEMPLO 2

40 kg de polietileno con un peso molecular de 21.000, se disuelven como en el Ejemplo 1, pero en lugar de butanol, se emplea etilglicol. Como el tamaño de grano del polvo ha de corresponder aproximadamente al del Ejemplo 1, se precisa una menor cantidad de etilglicol. La mezcla de líquidos para la solución de los 40 kg. de etileno, consiste en 126 kg de tricloro-

25 18 17

18 S



roetileno y 21 kg de etilglicol. La cantidad total de líquido empleado, asciende, por lo tanto, únicamente a aproximadamente las $3/4$ partes de la cantidad del Ejemplo 1. El procedimiento se realiza tal como ha sido descrito en el Ejemplo 1.

5 Al establecerse el vacío empieza a precipitar ya al cabo de 5 minutos el polietileno, que en el curso de muy breve tiempo, precipita del todo de una manera prácticamente repentina. La masa, que al principio aparece húmeda, pierde rápidamente nuevas fracciones de disolvente y ya al cabo de aproximadamente

10 10 minutos a partir del comienzo de la destilación, se encuentra en el amasador un polvo prácticamente seco. La destilación de la mezcla de líquidos se continúa hasta obtenerse un polvo prácticamente seco. Este concuerda en sus propiedades y tamaño de grano, con el del Ejemplo 1.

15

EJEMPLO 3

45 kg de polietileno con un peso molecular de 18.000, se disuelven en 150 kg de tricloroetileno-butanol (la misma proporción que en el Ejemplo 1). Se procede como en el Ejemplo 1,

20 obteniéndose con ello un polvo finísimo, cuyo tamaño de grano es prácticamente en su totalidad inferior a 10μ .

EJEMPLO 4

Se repite el Ejemplo 3, con la diferencia de que en lugar de butano, se emplea etilglicol, regulándose la proporción

25 entre el tricloroetileno y el etilglicol lo mismo que en el Ejemplo 2. La cantidad de líquido empleada para 45 kg de polietileno, asciende a 135 kg en total. El polvo finísimo obtenido, corresponde en rendimiento y cualidades, al del Ejemplo 3.



EJEMPLO 5

50 kg de polietileno con un peso molecular de 14.000, se disuelven en una mezcla de 110 kg de tricloroetileno y 36 kg. de butanol. Se procede lo mismo que en el Ejemplo 1 y se obtiene un rendimiento de polvo de 85 a 90% inferior a 10 μ .

Si en lugar de butanol se emplea etilglicol, se requieren para 50 kg de polietileno, 125 Kg de disolvente y 20 kg de no disolvente.

EJEMPLO 6

35 kg de polietileno de un peso molecular de 38.000, se disuelven en 160 kg de una mezcla de líquidos como la del Ejemplo 1. El procedimiento se realiza tal como ha sido descrito en el Ejemplo 1. El rendimiento de polvo es de aproximadamente 90% de un polvo de polietileno finísimo.

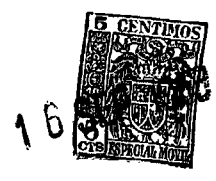
EJEMPLO 7

40 kg de polietileno (peso molecular 21.000), se disuelven en 135 kg de una mezcla compuesta por 105 kg de tricloroetileno y 30 kg de butanol. Una vez destilado el disolvente y a continuación el no disolvente, se obtiene un polvo, cuyos tamaños de partícula son los siguientes:

20%	hasta 60 μ
50%	hasta 300 μ
el resto	más basto.

EJEMPLO 8

60 kg de polietileno con un peso molecular de 14.000, se disuelven en 120 kg de una mezcla de líquidos como la descrita en el Ejemplo 7. El procedimiento se realiza tal como ha



sido descrito en el Ejemplo 1. El polvo obtenido tiene la composición siguiente:

25%	hasta 60 μ
50 - 55%	hasta 300 μ
20 - 25%	más basto.

EJEMPLO 9

60 kg de polietileno con un peso molecular de 14.000, se disuelven en 120 kg de una mezcla de tricloroetileno y etilglicol, en una proporción de mezcla de 9 : 1 (108 kg de tricloroetileno, 12 kg de etilglicol. El procedimiento se realiza como se ha descrito en el Ejemplo 2.

El rendimiento de polvo es:

20%	hasta 60 μ .
50 - 55%	hasta 300 μ
el resto	más basto.

Si en la fragmentación fina del polietileno en bruto se emplea un exceso muy grande de la mezcla de líquidos, entonces puede ser también conveniente para la simplificación del procedimiento de acuerdo con el invento, el precipitar primeramente el polietileno mediante un cierto enfriamiento y entonces ya, separar el gran exceso de la mezcla de líquidos, p.e., mediante centrifugado o filtrado de la mezcla de la reacción. Es entonces cuando se elimina por el procedimiento descrito, mediante destilación, el contenido de líquido restante, que debido a las propiedades del polietileno, es forzosamente todavía bastante elevado. Condición previa para ello es, naturalmente, el que en la mezcla de líquidos primitiva se emplee tal cantidad de no disolvente, que en el polietileno separado por centrifugado o filtrado, que contiene líquido, se encuentre todavía

27-317



tal cantidad del no disolvente, que queden cumplidas las condiciones de acuerdo con el invento.

Procediendo de este modo, se puede en ocasiones ahorrar parte de la energía térmica y, con ello, trabajar más económicamente. Hay que tener en cuenta, no obstante, el que de antemano no se prefiere en el procedimiento de acuerdo con el invento, emplear para la disolución del polietileno tal cantidad de líquido, que se produzcan dispersiones, de las que se pueden separar fracciones de líquido por centrifugado o filtración. Por el contrario, es preferible emplear únicamente las cantidades de líquido absolutamente imprescindibles en la disolución. En la precipitación se obtienen entonces inmediatamente masas, de las que no se pueden extraer ya ninguna fracción de líquido mediante filtrado o centrifugado.

15

EJEMPLO 10

En un autodave agitador de 25 litros de capacidad evacuable con calefacción por camisa de agua, comunicado con una columna de 10 platos, se cargan 3 kg de polietileno (Lupolen 1811 H), 1,5 kg de glicol metílico y 9 kg de tricloroetileno. La solución del polietileno se provoca caldeando el reactor a 75 a 80°. Al mismo tiempo se agita el contenido del reactor y al cabo de aproximadamente 25 minutos, se ha disuelto el polietileno. A continuación se aumenta la temperatura en el reactor, con lo cual se observa en el reactor una temperatura de 89°, debido al reflujo del líquido.

Ahora se comienza a sacar líquido a través de la columna de destilación. Después de un tiempo de destilación de 10 minutos, a una temperatura de aproximadamente 80° en el sumidero, comienza a precipitar el polietileno. Esta temperatura del sumi-

30

18 17



5 dero es algo superior en aproximadamente 8^o frente a la temperatura normal de disolución, que es de 72^o. La precipitación del polietileno, por lo tanto, es atribuible exclusivamente a la extracción del disolvente. Durante la destilación se extrae primeramente el disolvente (tricloroetileno) con una pureza de 97%, y entonces ya, el no disolvente (glicol metílico).

En otro ensayo se opera con condiciones de procedimiento análogas, pero se ajusta durante la destilación una temperatura de sumidero de alrededor de 83^o.

10 Los polvos de polietileno obtenidos en ambos ensayos, se caracterizan por su tamaño de partícula especialmente uniforme y excelente fluidez.

EJEMPLO 11

15 En un mezclador rápido, caldeado a 83^o C, se disuelven 40 kg de granulado de polietileno, con un contenido de 10% de poli-isobutileno, en una mezcla de 160 kg de tricloroetileno-butanol (4 : 1). Al cabo de aproximadamente 30 minutos es completa la disolución. El líquido es secado a continuación, por medio de destilación, en un amasador de vacío caldeado, o en un
20 aparato agitador. Al cabo de alrededor de 1 hora y 20 minutos, se obtiene un polvo absolutamente uniforme, finamente distribuido, en el que el poli-isobutileno se halla uniformemente distribuido.

25

EJEMPLO 12

4 kg de poli-isobutileno de un peso molecular de 100.000 ó 200.000, se disuelven en 60 kg de una mezcla de tricloroetileno y butanol (4 : 1) o en cualquiera otra de las mezclas que
30 son utilizables de acuerdo con el procedimiento según el inven-

251817

16 S



5 to. Esta solución se introduce, junto con otros 100 kg de la misma mezcla, en un mezclador rápido caldeado, después de lo cual se agregan 36 kg de granulado de polietileno (peso molecular 20.000). Al cabo de aproximadamente 25 a 30 minutos, se ha producido una solución completamente homogénea. Esta se destila lo mismo que en el Ejemplo 11, obteniéndose como producto final al cabo de alrededor de 1 hora y 20 minutos hasta 1 hora y 30 minutos, un polvo finamente distribuido, con un contenido de poli-isobutileno de 10%.

10

EJEMPLO 13

15 500 g de un granulado de polietileno con un peso molecular de 17.000, se disuelven en 1.500 g de una mezcla de toluol y butanol de 3 : 1 partes en peso, en un vaso de vidrio todo ello mientras se agita constantemente a 80 - 85^o C, después de lo cual se secan en el vacío en un recipiente provisto de agitador y caldeado con agua caliente de 80 a 85^o C. El resultado es un polvo de polietileno fino, apto para dispersiones.

20

EJEMPLO 14

25 500 g de un granulado de polietileno con un peso molecular de aproximadamente 20.000, se disuelven en una mezcla de 1.600 g de toluol y etilglicol en la proporción de 6 : 1, mientras se remueve constantemente a una temperatura de al menos +70^oC, que, no obstante, sea inferior al punto de fusión del polietileno. A continuación se seca la solución en el vacío, en un aparato equipado con agitador y caldeado con agua caliente de aproximadamente 80 a 90^o C. Como resultado se obtiene un polvo fino, apto para dispersiones.



16 S

EJEMPLO 15

5 Se disuelven 400 g de un granulado de polietileno con un peso molecular de alrededor de 30.000, en 1.400 g de toluol y etilglicol en una proporción de 5 : 1, mientras se agita constantemente a al menos 70° C, si bien por debajo del punto de fusión del polietileno. En cuanto se consigue una solución clara, se seca ésta en el vacío, al igual que en los Ejemplos 13 y 14. Se obtiene un polvo fino, apto para dispersiones.

EJEMPLO 16

10

Se disuelven como en los Ejemplos 13, 14 y 15, 400 g de polietileno con un peso molecular de alrededor de 17.000 en 1.200 g de tricloroetileno y metilisobutilcetona, en la proporción de 4 : 1. A continuación tiene lugar el secado en el vacío al igual que en 13, 14 y 15, con un polvo fino, apto para dispersiones, como resultado.

15

EJEMPLO 17

20 400 g de polietileno de un peso molecular de 20.000 se disuelven como en 13 a 16, en una mezcla de 1.500 g de tricloroetileno y éter butílico en la proporción de 7 : 1. A continuación tiene lugar el secado en el vacío, al igual que en 13 a 16. Como resultado se obtiene un polvo fino, apto para ser dispersado.

25

Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en Alemania, con fecha 8 de Septiembre de 1958, bajo el número T 15957 IVb/39b; con fecha 20 de Enero de 1959, bajo el número T 16.147 IVb/39b y con fecha 28 de Julio de 1959, bajo el número T 17015 IVb/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30



25 18 47

165

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1º. - Un procedimiento para la obtención de polvos de polietileno secos, finamente distribuidos y fluyentes, empleando disolventes orgánicos, caracterizado porque el polietileno de partida se disuelve a temperaturas elevadas en una mezcla de disolventes del polietileno y no disolventes para el mismo,
- 10 de punto de ebullición más elevado que los disolventes, después de lo cual se destilan a temperatura elevada, primeramente en esencia los disolventes, hasta prácticamente su extracción total, a continuación de lo cual es cuando se destilan las fracciones residuales de los no disolventes, mientras que duran-
- 15 te la destilación se trabaja bien mecánicamente la masa sólida de polietileno obtenida, que contiene líquido, fragmentándola y removiéndola constantemente.
- 2º. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse no disolventes, cuya temperatura de ebullición sea al menos 10º C superior a la del disolvente,
- 20 te, preferentemente a lo sumo 70 - 80º C superior, y especialmente 40 a 60º superior.
- 3º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como no disolventes, se emplean
- 25 compuestos orgánicos, cuya temperatura de ebullición queda en la gama de aproximadamente 90 - 100º C, hasta alrededor de 170º C, preferentemente entre 120 a 150º C, y en especial compuestos orgánicos oxigenados, tales como alcoholes, éteres o alcoholes éteres.
- 30 4º. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

25 18 47



3, caracterizado porque como no disolventes se emplean alcoholes alifáticos, tales como butanol o un semiéter del glicol, especialmente glicol metílico, etílico o propílico.

5 52. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse disolventes para el polietileno, que hiervan en la gama de alrededor de 70 a 150°C, especialmente de aproximadamente 75 a alrededor de 120°C, preferentemente hidrocarburos halogenados, tales como el tetracloruro de carbono, el tricloroetileno, el percloroetileno.

10 62. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polietileno se disuelve a temperaturas inferiores a su punto de ablandamiento y su punto de fusión, preferentemente de la gama de alrededor de 70 a 95°C, especialmente a 80 a 90°C.

15 72. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla de disolventes y no disolventes para el polietileno, se destila en el vacío, preferiblemente en un vacío constantemente mayor al ir progresando el tiempo de la destilación.

20 82. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la destilación se lleva a cabo a temperaturas tan sólo poco inferiores a las empleadas en la solución del polietileno, preferentemente que no sean inferiores en más de 35°C y especialmente no inferiores en más de 25°C.

25 92. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque durante la destilación no se emplean temperaturas de la masa de polietileno inferiores a alrededor de 55°C, preferentemente alrededor de 65°C.

30 102. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la mezcla de líquidos, y en

25 18 17



5 especial el disolvente, se destila a las temperaturas o por encima de ellas, empleadas para la disolución del polietileno, y especialmente a temperaturas de alrededor de 70 hasta aproximadamente 95°, preferentemente temperaturas entre 80 y aproximadamente 95°.

10 11°. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque para el mantenimiento de una temperatura de la masa de polietileno suficientemente elevada, se caldea dicha masa durante la destilación de la mezcla de líquidos, preferentemente a través de la camisa del reactor, empleándose para ello especialmente temperaturas de 80 a 95° en la camisa del reactor.

15 12°. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la mezcla de disolventes es extraída por la destilación del polietileno obtenido, al menos hasta un residuo de humedad de 1%, preferentemente de 0,2 a 0,4%.

20 13°. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque para la fragmentación, el removido y un buen tratamiento mecánico, se emplean amasadores o dispositivos de trabajo similar.

25 14°. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el tamaño de partícula del polietileno precipitado, se regula por la cantidad del no disolvente agregado en total.

30 15°. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque mediante variación de la proporción de peso entre no disolvente y el polietileno empleado, se determina el tamaño de partícula del polvo de polietileno obtenible, a saber, de modo que mientras más fino o más basto se de-



1698

see el polvo de polietileno, tanto más o menos no disolvente ha de emplearse con relación al polietileno.

5 162. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado por emplearse proporciones de peso entre los no disolventes y el polietileno empleado, que ascienden al menos a 1 : 8, moviéndose preferentemente en la gama de 1 a 2 : 6 hasta 1 : 1.

10 172. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado porque para la obtención de un polvo de polietileno finísimamente distribuido, cuyo tamaño de partícula en su mayor parte sea inferior a 10 μ se emplean proporciones de no disolvente: polietileno, de alrededor de 0,5 a 1 : 1.

15 182. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque para la mezcla líquida de disolventes y no disolventes, se emplean proporciones de peso entre disolventes y no disolventes, que se mueven en las gamas de a lo sumo alrededor de 10 : 1 hasta preferentemente 1 : 1, en especial de aproximadamente 4 a 8 : 1.

20 192. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por emplearse agentes no disolventes con propiedades no disolventes especialmente acusadas.

25 202. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque mientras más acusadas sean las propiedades no disolventes del agente no disolvente, tanto menos no disolvente hay que emplear en relación al polietileno utilizado.

30 212. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por que mediante la elección correspondiente de la cantidad de no disolvente en dependencia del pe-



so molecular del polietileno, de las propiedades no disolventes del no disolvente y de la diferencia de puntos de ebullición entre el disolvente y el no disolvente, se regulan tamaños de partícula de aproximadamente 1 hasta alrededor de 500 μ .

5 222. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque el polietileno se disuelve primeramente sólo con el disolvente, a continuación de lo cual se agrega la cantidad necesaria de no disolvente, preferiblemente en estado caliente, de modo que no se produzca todavía una precipitación del polietileno.

10 232. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado por emplearse tales cantidades de la mezcla de disolvente y no disolvente con relación al polietileno, que la proporción de peso ascienda al menos a 1 a 2 : 1 y preferentemente a lo sumo a alrededor de 4 : 1.

15 242. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado por emplearse polietilenos obtenidos por los procedimientos usuales de alta presión, especialmente con un peso molecular (Staudinger) de alrededor de 5000 hasta aproximadamente 40.000.

20 252. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque para la fabricación de materias mixtas de polietileno en forma de polvos secos, se prepara el polietileno en forma de polvo, junto con las sustancias adicionales solubles en la mezcla de líquidos empleada, tales como polímeros de un elevado grado de polimerización, naturales o sintéticos.

25 262. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, caracterizado porque el polietileno y la sustancia adicional, se disuelven simultánea o sucesivamente en la mezcla de líqui-

30

1817



- dos, después de lo cual se tratan para convertirlos en polvos.
272. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 25 y 26, caracterizado porque como materias adicionales, se emplean polímeros naturales y solubles de un elevado grado de polimerización, tales como caucho natural, o polímeros sintéticos solubles, de un elevado grado de polimerización, tales como poli-isobutilenos, polibutadienos, polisoprenos, polímeros mixtos como polímeros de butadieno y acrílo, caucho clorado y similares, o sus mezclas.
- 10 282. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 25 y 26, caracterizado por tratarse conjuntamente un polietileno de peso molecular relativamente alto y un polietileno con un peso molecular relativamente bajo.
- 15 292. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 25 a 28, caracterizado por emplearse las materias adicionales en cantidades de hasta alrededor de 50% en peso, especialmente en cantidades de aproximadamente 5 a 35% en peso.
- 20 302. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 29, caracterizado porque para la destilación, se trabaja con una columna de destilación, cuyo reflujo se devuelve con preferencia directamente al reactor.
- 25 312. - un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 30, caracterizado porque como polietileno se emplea un polietileno de desecho, que disuelto en la mezcla de líquidos, se purifica, dado el caso antes de su preparación en forma de polvo, por medio de las medidas purificadoras usuales, tales como filtrado o tratamiento con agentes absorbentes.
- 30 322. - Un procedimiento para la obtención de polvos de polietileno secos finamente divididos y fluyentes.
- Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,

251817



16 SEP. 1950

y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

16 SEP. 1950

P.A.

Alberio de Euzaburu
Por 