

261001

261001



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 14 de Septiembre de 1960, con el N° 261.001

en

ESPAÑA

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR POLIMEROS A PARTIR DE ETILENO"

Este invento se refiere a procedimientos de polimerización, y más particularmente a procedimientos para la polimerización de etileno a polímeros semisólidos y sólidos y a los productos obtenidos de este modo.

5

Se sabe ya que el etileno y sus homólogos pueden polimerizarse para dar productos comprendidos entre aceites relativamente ligeros y aceites bastante viscosos, mediante el

261901



uso de temperaturas elevadas, p. ej., 200 a 400° C., y de presiones superiores a la atmosférica moderadas, por ejemplo hasta 200 atmósferas, con o sin ayuda de catalizadores.

5 Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la polimerización de etileno a polímeros sólidos y semisólidos. Otro objeto es producir polímeros sólidos a partir de etileno que, en forma compacta, se caracterizan por ser tenaces. Otro objeto más del invento es producir polímeros sólidos técnicamente útiles, a partir de
10 etileno.

Los objetos anteriores y otros que figuran más adelante se consiguen sometiendo etileno a la acción de presiones mayores de 500 atmósferas bajo condiciones de temperatura elevadas controladas, y separando el polímero resultante del
15 gas no convertido. Si se desea, la polimerización puede realizarse en presencia o en ausencia de disolventes o diluyentes.

Las condiciones de reacción en este invento comprenden: el uso de presiones muy elevadas, por lo menos 500 atmósferas y preferiblemente por lo menos 1000 atmósferas; el uso
20 de temperaturas elevadas moderadas entre unos 100 y 400° C., y preferiblemente entre unos 150 y 250° C., y el control cuidadoso de las condiciones técnicas durante la polimerización, en el sentido de que el calor de la reacción que es
25 exotérmica, tiene que retirarse con suficiente rapidez para evitar un aumento indebido en la temperatura; el contenido de oxígeno, si le hay, del material inicial no debe permitirse que exceda más de una cantidad crítica muy pequeña.

A no ser que se correlacionen convenientemente estas
30 cuatro condiciones, no tendrá lugar reacción, por una parte,

261001



o se producirá una reacción alternativa indeseada (que transcurre con violencia explosiva para dar carbono y metano), por otra parte, sin embargo, con condiciones convenientemente escogidas, la polimerización requerida se efectúa con buenos rendimientos de polímeros, y puede determinarse previamente la naturaleza de los mismos.

El modo mejor de resolver la cuestión de la selección correcta de las condiciones de reacción puede ser considerando la naturaleza probable de la reacción. Los resultados de una serie de experimentos realizados en diversas condiciones muestran que la polimerización puede tener lugar de uno de estos dos modos, o de ambos: (1) una reacción relativamente lenta que puede transcurrir a lo largo de un cierto número de horas, al final de cuyo tiempo se ha convertido una gran proporción de etileno (p. ej. hasta 90%) (2) una reacción muy rápida, que tiene lugar solamente durante unos pocos segundos, que convierte en el polímero un porcentaje relativamente pequeño (p. ej. 5-20 %). El segundo método mencionado para obtener los nuevos polímeros aquí reivindicados es el objeto de la solicitud americana No. de serie 157.810 presentada el 6 de Agosto de 1937, por M.W. Ferrin, J.G. Paton y E. G. Williams. Ambos tipos de reacción requieren una temperatura y presión elevadas y, en ambos casos, la eliminación del calor de reacción a una velocidad suficiente para impedir que el aumento de temperatura alcance un valor excesivo, es necesaria. El segundo tipo de reacción, sin embargo, parece que requiere la presencia de una cierta cantidad de oxígeno, y, en ausencia de oxígeno, o en presencia de una cantidad demasiado pequeña del mismo, no se produce a ninguna velocidad en ninguna proporción apreciable. El porcentaje de etileno polimerizado en

281001



esta reacción muy rápida, a una temperatura y presión dadas y bajo condiciones térmicas dadas, aumenta al aumentar el contenido de oxígeno, hasta que este último alcance un cierto valor límite para cada serie de condiciones experimentales. Si
5 hay presente más de la cantidad crítica de oxígeno, la temperatura sube localmente en el gas hasta tal punto que excede de la temperatura crítica por encima de la cual se produce la descomposición explosiva del etileno.

El oxígeno presente, que inicia esta reacción muy rápida,
10 da, se consume durante el curso de la misma y está unido químicamente al polímero de etileno; el etileno libre de oxígeno restante puede polimerizarse después por la reacción lenta, constante, mencionada en primer lugar. Sin embargo, este segundo tipo de reacción realizado en presencia de oxígeno no se reivindica aquí específicamente.
15

Con ambos tipos de reacción, el efecto general del incremento de la presión es incrementar el peso molecular del producto, e igualmente acelerar la reacción; el incremento de temperatura acelerará la reacción, pero tiende a dar un producto de peso molecular menor. Así, pues, para un determinado contenido de oxígeno, las condiciones de presión elevada/temperatura baja (dentro de los límites operativos) dan productos de peso molecular elevado, y las condiciones de presión baja/temperatura alta, dan productos de peso molecular relativamente bajo. El incremento del contenido de oxígeno (dentro de los límites tolerables), aparte de su efecto específico sobre la
20 reacción, influye también en el peso molecular del producto, en el sentido de que le rebaja. Se sobrentiende que, cualquiera que sean las condiciones elegidas para temperatura-presión-
25 contenido de oxígeno, el calor de la reacción tiene que disi-

30

261001



5
parse en todos los casos convenientemente para evitar que la temperatura exceda del valor para el cual, en lugar de polimerización, se produce una reacción de descomposición explosiva. Es difícil definir con exactitud la temperatura crítica, ya que, a su vez, depende de las otras condiciones de reacción, pero, empleando 1500 atmósferas, 200° C. y 0,1 % de oxígeno, parece que la temperatura no debe dejarse exceder de unos 400° C. y, si se emplean presiones mayores, entonces esta temperatura tiene que ser menor.

10 La reacción de polimerización puede realizarse en la práctica bajo condiciones tales que se produzcan ambos tipos de reacción, lo cual equivale a obtener polimerización rápida hasta una cierta proporción, seguida por polimerización lenta para llevar el rendimiento hasta la cifra deseada. Nosotros preferimos emplear entre, aproximadamente, 0,03 % y 5 % de oxígeno con el etileno inicial y, bajo condiciones típicas de presión y temperatura (aproximadamente 1.500 atmósferas y 190-210° C.), es conveniente 0,06 % de oxígeno, aproximadamente. Medidas adecuadas para conseguir la eliminación rápida del calor de reacción son: el uso de diluyentes para el etileno (p. ej. el uso de gases industriales que contengan olefinas, tal como gases de destilador de craqueo; el uso de una vasija de reacción construída de un metal o aleación de alta conductividad térmica, o forrada con dicho metal o aleación; la iniciación de la reacción por medio de un elemento calefactor interno de capacidad térmica pequeña separado dentro de una vasija de reacción de pared fría; agitación eficiente del sistema durante la reacción bien sea mecánicamente o por inducción de flujo turbulento. Como es natural, pueden aplicarse combinaciones de estas medidas y otras convenientes de disipación tér-

15
20
25
30



231001

mica.

5 El procedimiento descrito aquí puede hacerse funcionar ventajosamente como procedimiento continuo para la producción de polímeros de etileno sólidos o semisólidos, en el que el material inicial contiene una proporción relativamente pequeña de oxígeno y se comprime y calienta (p. ej. por paso sobre una superficie calentada o a través de un espacio de reacción calentado) para efectuar la polimerización, consumiéndose al mismo tiempo el contenido de oxígeno; el polímero resultante se separa del etileno no convertido y este último se devuelve junto con etileno nuevo y oxígeno para una nueva polimerización.

10 Las proporciones físicas de los productos de reacción obtenidos dependen de la presión a que se efectúa la polimerización; por ejemplo, los polímeros obtenidos empleando presiones por encima de 1000 atmósferas son sólidos que, en forma compacta son tenaces y de un tacto céreo parecido al de la cera parafínica, mientras que los polímeros obtenidos usando presiones por debajo de 100 atmósferas, p. ej. 500 atmósferas, son grasas hidrocarbonadas. Sin embargo, las propiedades físicas de estas grasas pueden modificarse sometiéndolas a destilación en un destilador de trayectoria corta p. ej., un destilador en el que las superficies de destilación y condensación están separadas usualmente 1 a 5 cm., bajo un vacío del orden de 10^{-2} a 10^{-6} milímetros de mercurio.

25 El estado físico de los productos obtenidos de acuerdo con el invento depende también de las condiciones empleadas en su recuperación a partir del etileno no convertido; así, por ejemplo, si el producto se deja enfriar bajo la presión sustancialmente de polimerización, se encuentra como un pol-

261 301



vo blanco finamente dividido de baja densidad en estado de em-
paquetado, mientras que, si se relaja la presión mientras el
producto está todavía a temperatura sustancialmente de reacción,
se encuentra como un sólido tenaz que se ablanda a temperatu-
5 ras hasta de unos 120° C., dependiendo la temperatura particu-
lar de las condiciones de presión empleadas.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar y no para li-
mitar este invento:

Ejemplo 1

10

Se comprimió etileno en una bomba de acero de 2,5 cm. de
diámetro interno y 75 cc. de capacidad a una presión total de
2000 atmósferas. La bomba se mantuvo en un baño de temperatura
constante durante unas 4 horas a 170° C., después de cuyo tiem-
15 po se retiró del baño, se relajó la presión y se dejó enfriar
el producto a temperatura ambiente. El producto obtenido era
un sólido termoplástico, opaco, tenaz, de presión de vapor des-
preciable, y fundía a unos 120° C., dando un líquido viscoso,
claro.

20

El polímero producido según se ha descrito antes es ape-
nas soluble a temperaturas ambientes en disolventes orgánicos
tales como benceno, tolueno, xileno, éter de petróleo, tetra-
hidronaftaleno, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, ace-
tato de amilo, etc.; sin embargo, su solubilidad en estos di-
25 solventes aumenta con la temperatura, siendo el incremento par-
ticularmente rápido a 60-80° C. Los polímeros, por ejemplo, son
solubles en xileno a su punto de ebullición.

25

El agua, el etanol, el alcohol amílico, el éter etílico,
la acetona, el cloroformo, y la glicerina son no disolventes
30 para el polímero, incluso hasta sus puntos de ebullición. El

30

26100174



polímero es incompatible con aceites secantes tales como de linaza, y con nitrocelulosa.

5 Una propiedad notable de los polímeros de este invento, que son productos esencialmente saturados cuya composición sustancialmente a $(CH_2)_x$, es su inercia química, según se demuestra por el hecho de que no son afectados por contacto con ácidos inorgánicos y álcalis en frío ni tampoco a $80-90^{\circ} C$. Estos polímeros presentan una estructura cristalina cuando se someten a análisis de difracción de rayos X.

10 El ejemplo I se repitió, a excepción de que no se relajó la presión hasta después de haber enfriado a temperatura ambiente. El producto obtenido en estas condiciones era un sólido blanco, finamente dividido, de baja densidad en estado de empaquetamiento.

15

Ejemplo 2

Este ejemplo se designó para mostrar la diferencia entre los dos tipos de reacción de polimerización, que transcurren en ausencia y en presencia de oxígeno, respectivamente.

20

Se comprimió en una bomba de acero, a una presión de 1500 atmósferas, etileno del cual se había eliminado cuidadosamente el oxígeno. La bomba se mantuvo en un baño a temperatura constante durante 2 y $3/4$ de hora a una temperatura de $230^{\circ} C$. y, durante el curso de la reacción, se agitó el contenido de la bomba por medio de un dispositivo mecánico adecuado. 25 Al terminar el tiempo de la reacción, se ha polimerizado 50 % del etileno y, durante el curso de la reacción, la presión ha descendido a 1000 atmósferas.

25

30

En un aparato análogo, se comprime etileno que contiene 0,08 % de oxígeno, a una presión de 1500 atmósferas. La tempe-

261001



5 ratura de la bomba se eleva después a 200° C., con lo cual se produce una reacción muy rápida, que se manifiesta por una caída brusca de la presión a 150 atmósferas. La bomba se abre, y como resultado de esta reacción rápida inicial, se encontró que se había polimerizado 15 % del etileno. El etileno no convertido no contenía cantidad apreciable de oxígeno.

Ejemplo III

10 Se comprimió etileno que contenía 0,05 % de oxígeno, en la bomba descrita en el Ejemplo I, a una presión total de 1500 atmósferas y se calentó rápidamente a 210° C., después de lo cual se observó un golpe brusco sobre el manómetro seguido de una caída lenta en la presión. Después de calentamiento de 5 horas a 210° C., se relajó la presión y se dejó enfriar el pro-
15 ducto a la temperatura ambiente. En estas condiciones, se obtuvo un rendimiento de 80 % de polímero, calculado con relación al etileno usado. Las propiedades del producto son sustancialmente las mismas que las del producto del Ejemplo I.

20 Se repitió el experimento anterior, a excepción de que la concentración de oxígeno en el etileno se redujo hasta por debajo de 0,005 %. En estas condiciones, no se observó el golpe sobre el manómetro, la polimerización se produjo con lentitud y uniformidad, dando después de 5 horas, un rendimiento de 80 % de polímero.

25

Ejemplo IV

Este ejemplo ilustra la polimerización de etileno por un procedimiento continuo en el que se utiliza la reacción rápida, iniciada por oxígeno, únicamente.

30

Se comprime etileno, que contiene 0,06 % de oxígeno, a



28100A

1500 atmósferas, y se hace pasar, a esta presión, a través de una vasija de reacción de acero que contiene un elemento calefactor interno a una temperatura de 230° C. Las paredes de la vasija de reacción principal se mantienen por debajo de 100° C., por medio de una camisa de agua. Después de atravesar el espacio de reacción, el etileno y el polímero que se ha formado se dejan salir por medio de una válvula adecuada. En este experimento, 10 % del etileno que pasa a través de la vasija se convierte en un polímero de peso molecular 8000.

El procedimiento de este invento puede aplicarse a presiones comprendidas entre los límites desde unas 500 a unas 3000 atmósferas, a temperaturas desde unos 100° C. a unos 400° C. Sin embargo, en general, cuanto mayor sea la presión empleada, menor es la temperatura a la cual se produce una conversión razonable a polímero, y viceversa. Generalmente, también, cuanto mayor es la presión, mayor es el peso molecular del polímero resultante. Este hecho se demuestra en la tabla que se da a continuación, que es un resumen de una serie de experimentos realizados a presiones de 500 a 3000 atmósferas y a 190° C.

Presiones en atmósferas	Pesos moleculares medios
500	2000
1500	6000-12.000
3000	12.000-24.000

El peso molecular de los polímeros parece ser relativamente independiente de la temperatura a que se efectúa la polimerización. Esto se demuestra en la tabla que se da a continuación, que es un resumen de una serie de experimentos realizados a 1500 atmósferas y a temperaturas que varían desde 166° C. a 218° C.



281001

Temperatura, ° C. Peso molecular medio

	166	10.750
	176	12.200-10.600
5	197	12.200-11.310
	208	10.750
	218	12.360

10 Los pesos moleculares anteriores se determinaron midiendo la viscosidad de soluciones diluidas en tetrahidronaftaleno a 75° C. por el método descrito por Staudinger en Zeitsch. Phys. Chem. 129, 171 (1934). Los valores dados en las tablas anteriores deben considerarse únicamente como relativos, pero, probablemente del orden de magnitud correcto.

15 La presencia en el etileno de cantidades de oxígeno pequeñas, pero cuidadosamente determinadas, (o de una sustancia que, bajo las condiciones de reacción, libera oxígeno) es conveniente para iniciar la reacción. Sin embargo, el contenido de oxígeno en cada caso no debe pasar de 5% del etileno, pero la cantidad óptima en todo caso depende de las condiciones de reacción, es decir, la presión, temperatura, y rapidez de disipación del calor de reacción.

20 Debido a la presión de vapor muy baja de estos polímeros de etileno, incluso a la temperatura de su punto de ablandamiento, son por sí mismo indicados admirablemente para uso en el cierre de juntas en equipo de vacío. Por ejemplo, el polímero obtenido por polimerización de etileno a 1500 atmósferas y 190° C., es notablemente termocstable y tiene una presión de vapor despreciable hasta unos 300° C. Este polímero puede usarse para lubricar el cierre de juntas de



261001

vacío mantenidas a una temperatura por encima del punto de
ablandamiento del polímero. El cierre, una vez hecho, es
efectivo, no solamente a temperaturas elevadas, sino también
a temperaturas bajas, p. ej. la del nitrógeno líquido. Ade-
5 más, el cierre puede calentarse repetidas veces y enfriarse
sin romper el vacío.

Los polímeros de este invento son igualmente útiles
en la impregnación de textiles, papel, cuero, etc.; como adhe-
sivos en la preparación de vidrio de seguridad y otros artí-
10 culos laminados; como revestimientos protectores para meta-
les, piedra, cartuchos de escopetas, etc.; como lubricantes
para balas; etc.; en el cierre de garrafrones y botellas para
ácidos; en la preparación de abrillantadores y pulimentos
para muebles y calzado, etc.

15 Aunque el procedimiento se ha descrito principalmente
como procedimiento en el que no se usa catalizador o promo-
tor, la polimerización puede realizarse a presiones algo me-
nores que las anteriormente descritas mediante el uso de cier-
tos compuestos generadores de radicales libres, tal como oxí-
20 geno molecular; peróxidos orgánicos, tal como peróxido de
benzoilo, hidroperóxido de butilo terciario o dióxido de die-
tilo; azocompuestos y azinas, tal como dimetilazodisobutira-
to o azodisulfonato potásico; u óxidos de amina y oximas,
tal como óxido de trimetilamina, óxido de dimetanolanilina,
25 oxima de ciclohexanona u oxima de butiraldehído..

Se apreciara, considerando la Memoria descriptiva ante-
rior, que pueden hacerse muchos mejoramientos y modificacio-
nes en los detalles, sin apartarse del espíritu y alcance del
invento. Por consiguiente, se sobrentenderá que el invento
30 no se limita en modo alguno, excepto por las reivindicacio-



nes que figuran a continuación.

261801

- N O T A -

5

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para producir polímeros a partir de etileno, caracterizado por someter etileno a una presión superior a unas 500 atmósferas y a una temperatura superior a unos 100° C.

15

2ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, caracterizado por someter etileno a una presión de unas 500 a unas 3000 atmósferas, preferiblemente por lo menos a 1000 atmósferas y una temperatura de unos 100° C a unos 400° C, preferiblemente de unos 150 a 250° C, en condiciones que proporcionan medios para la retirada continua del calor de la reacción.

20

3ª.- Un procedimiento según el punto 2ª, caracterizado por liberar luego la presión a la temperatura de reacción.

25

4ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, caracterizado por someter etileno a una presión de unas 2000 atmósferas a una temperatura de unos 170° C durante unas 4 horas y aliviar luego la presión a la temperatura de reacción.

5ª.- Un procedimiento para producir polímeros a partir de etileno.

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



2610011100

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

Madrid, 11 OCT. 1900

P.A.

[Handwritten signature]

[Handwritten initials]