



~~P. 20.188~~
~~261949~~
~~EU-1 P22.6~~

261949

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INTRODUCCION
en
ESPAÑA
por DIEZ años

a nombre de PEDRO HALMANN LAZCANO, de nacionalidad española, residente en Rafaela de Ibarra, núm. 33, Bilbao, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DE ETILENO"

Desde hace tiempo se conoce que el etileno puede ser convertido en una mezcla de compuestos orgánicos líquidos por tratamiento a temperaturas elevadas, 200-400°C, y presiones moderadas, hasta 200 atmósferas, con o sin la ayuda de catalizadores. Los productos obtenidos, que realmente no presentan interés como polímeros, tienen carácter desde aceites ligeros a aceites viscosos de tipo lubricante.

En los años anteriores a 1937 la compañía IMPERIAL - CHEMICAL INDUSTRIES LTD., desarrolló dos métodos, recogidos en la patente inglesa número 471.590 de Febrero de 1937, para



261949

la polimerización de etileno a productos de alto peso molecular, los cuales en oposición con los obtenidos por los procedimientos anteriormente citados, poseen carácter plástico y buenas propiedades físicas.

5 A estos métodos de polimerización de etileno expuestos en la patente citada y en otras registradas posteriormente en otros países, se refiere especialmente la presente Patente de Introducción en España.

10 La polimerización de etileno según estos métodos comprende las siguientes condiciones:

a) El empleo de muy altas presiones, por encima de 1200 atmósferas en ausencia de oxígeno y por encima de 500 atmósferas en presencia de oxígeno.

15 b) El empleo de temperaturas relativamente elevadas, entre 100 y 300°C, preferiblemente 150-250°C.

c) Un control cuidadoso de la temperatura durante la polimerización, en el sentido de eliminar con suficiente rapidez el calor desprendido durante la reacción con el fin de evitar aumentos peligrosos de la temperatura que originen la descomposición explosiva del etileno.

20 d) El contenido en oxígeno, si se emplea, en el etileno original no debe exceder de un pequeño porcentaje que depende de la presión y de la temperatura empleadas durante la reacción.

25 Los ensayos realizados bajo estas condiciones demuestran que la polimerización puede llevarse a cabo por dos procedimientos fundamentales que se pueden emplear independientemente o combinados:

30 1º Por polimerización relativamente lenta, que puede transcurrir en un período de horas con rendimientos hasta del

261949⁵



90%.

2º Por polimerización rápida, unos pocos segundos, con rendimientos del 5-20%.

5 Ambos procedimientos requieren presiones muy elevadas y temperaturas relativamente elevadas, siendo imprescindible la eliminación rápida del calor de reacción para evitar descomposiciones explosivas. El segundo procedimiento requiere la presencia de una cierta cantidad de oxígeno.

10 Utilizando presiones superiores a 1200 atmósferas se obtienen polímeros sólidos por ambos procedimientos, pero para presiones entre 500 y 1200 atmósferas es necesaria la presencia de oxígeno en el medio de reacción.

15 A presiones inferiores a 1000 atmósferas y temperaturas superiores a las requeridas para preparar polímeros sólidos, se obtienen productos semisólidos tipo grasa. El contenido en oxígeno puede variar de 0,03 a 0,3 % en peso. Generalmente se emplea un contenido en oxígeno del orden de 0,1 % para obtener polímeros sólidos, no obstante esta proporción ha de ser aumentada cuando se emplean temperaturas y presiones bajas, p. e. 20 500 atmósferas.

25 En ambos procedimientos el aumento de la presión inicial aumenta el peso molecular del producto y acelera la velocidad de polimerización; por el contrario, el aumento de temperatura acelera la velocidad de polimerización pero disminuye el peso molecular del polímero. Este mismo efecto se produce al aumentar la proporción de oxígeno en el etileno. En general para una concentración determinada de oxígeno, el empleo de presiones altas y temperaturas bajas produce un polímero de peso molecular alto; por el contrario, el empleo de presiones bajas y temperaturas altas produce polímeros de bajo peso molecular. 30

261949



5 Escogidas las condiciones de reacción se han de prevenir los aumentos de temperatura locales por encima de la temperatura crítica a la cual la reacción se hace explosiva. Esta temperatura es de unos 400°C para una presión de 1500 atmósferas y 0,1 % de contenido en oxígeno. El aumento de temperatura se controla por agitación rápida, dilución del etileno en un gas inerte que absorba el calor de reacción y/o por refrigeración adecuada del medio de reacción.

10 Esta Patente de Introducción comprende también un proceso continuo de polimerización por paso de etileno comprimido que contiene una pequeña proporción de oxígeno a través de una zona de reacción calentada a la temperatura de reacción, separación continua del polímero formado y reciclo del etileno residual, previamente purificado si fuera necesario, con
15 una nueva adición de oxígeno. Industrialmente, el etileno procedente de una instalación línide de purificación, con una riqueza del orden de 99,9 %, se mezcla con el gas de reciclo procedente de la polimerización y se almacena en un gasómetro. Se comprime inicialmente a 200-400 atmósferas en compresores de varias etapas y pasa a los separadores de aceite. Se
20 inyecta la cantidad necesaria de oxígeno, se comprime en una segunda fase a 1300-2500 atmósferas y pasa a una nueva serie de separadores de aceite hasta eliminar el aceite arrastrado de los compresores. El etileno con oxígeno, comprimido y
25 puro, se introduce en el reactor que consiste en varios tubos de acero especialmente resistente provistos de camisa exterior de refrigeración; la velocidad de paso del etileno y la refrigeración se regulan de tal forma que se mantiene la temperatura de reacción. El polímero formado, a temperatura algo superior a su punto de fusión, y el etileno residual pasan
30



5 por medio de una válvula de espansión a los recipientes de separación, que se mantienen a presiones ligeramente superiores a la atmosférica; por la parte inferior se extrae el polímero fundido y el etileno residual después de pasar por los ciclones de separación de residuos de polímero y por varias torres de lavado se almacena en gasómetro para repetir el ciclo, Por este procedimiento se consiguen pesos moleculares de 30.000-40.000.

10 Los ejemplos siguientes se exponen como ilustración de los procedimientos descritos pero no como limitación del objeto de esta Patente de Introducción:

Ejemplo N° 1

15 En un cilindro de acero de 20 cc. de capacidad se comprime a 1500 atmósferas etileno puro obtenido por deshidratación de alcohol etílico. El cilindro de reacción se introduce en un baño a 230°C durante 3 horas. Al final del tiempo de reacción la presión desciende a unas 900 atmósferas. El polímero obtenido es sólido a la temperatura ambiente.

20 Ejemplo N° 2

25 En un cilindro de acero de 20 cc. de capacidad se comprime a 1500 atmósferas etileno con 0,05 % de oxígeno. El cilindro de reacción se introduce en un baño a 210° C. Inmediatamente la presión cae a 200 atmósferas. Se obtiene un polímero sólido de peso molecular 11.000.

Ejemplo N° 3

30 Se repite el ejemplo N° 2 con la variante de que el contenido en oxígeno es de 0,1 %. Se obtiene un polímero sólido



261949

de peso molecular 9.000.

Ejemplo N° 4

5 En un cilindro de acero de 20 cc. de capacidad se comprime a 2000 atmósferas etileno puro con 0.08 % de oxígeno y 30% de nitrógeno, El cilindro de reacción se introduce en un baño a 200° C. Se obtiene un polímero sólido de peso molecular 9.000.

Ejemplo N° 5

10 Se pasa una mezcla de oxígeno y etileno (0,06 % de oxígeno) comprimida a 1500 atmósferas a través de un cilindro de acero calentado interiormente a 220° C y provisto de camisa de agua para refrigeración. Se obtiene un rendimiento de 10 % por ciclo de un polímero de peso molecular 9.000.

15 Los polímeros obtenidos por estos procedimientos tienen una estructura química que corresponde a un homólogo polímero del etileno de fórmula - $(C_2H_4)_n$ - caracterizado por ser una cadena de hidrocarburo con más o menos ramificaciones en la que n puede valer hasta 1.600 o más.

20 Las propiedades del polímero dependen del peso molecular; los productos de alto peso molecular son duros, reblanecen a temperaturas altas y tienen buenas propiedades mecánicas.

25 Los polímeros sólidos, en oposición a los polímeros semisólidos, de bajo peso molecular, son muy poco solubles en los disolventes orgánicos en frío pero bastante solubles en la mayoría de los hidrocarburos en caliente. Su resistencia al agua, ácidos y álcalis es buena.

30 Los polímeros sólidos de alto peso molecular funden

26194



110°-120° C y pueden ser moldeados o colados. Su temperatura de descomposición es relativamente alta, unos 200° C en aire, y calentados en vacío no despolimerizan siendo su presión de vapor despreciable aún a temperaturas de 350° C.

5

- N O T A -

10 Los puntos de invención no propia ni 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:

15 1º.- Un procedimiento para preparar polímeros sólidos de alto peso molecular a partir de etileno, que consiste en someter el etileno, comprimido por lo menos a 1200 atmósferas a una temperatura de 100-300° C durante un periodo de tiempo suficiente para que tenga lugar la polimerización de una parte sustancial del etileno original.

20 2º.- Un procedimiento, según se indica en la reivindicación 1, en el cual se somete el etileno a una presión mínima de 1500 atmósferas.

3º.- Un procedimiento, según se indica en las reivindicaciones 1 ó 2, en que el etileno se mantiene a una temperatura de 150-250° C durante la polimerización.

25 4º.- Un procedimiento para preparar polímeros de alto peso molecular a partir de etileno, caracterizado por someter el etileno, comprimido por lo menos a 500 atmósferas, y conteniendo una pequeña proporción de oxígeno libre no superior al 3 % en peso, a una temperatura suficientemente elevada para que provoque la polimerización de una parte sustan-

30

261949



cial del etileno original.

5^o.— Un procedimiento, según se indica en la reivindicación 4, caracterizado porque el etileno se comprime a una presión de 1500 atmósferas.

5
10
6^o.— Un procedimiento, según se indica en las reivindicaciones 4 ó 5, en el que después de la reacción rápida inicial en la que toma parte el oxígeno, se mezcla el etileno residual con una nueva cantidad de etileno que contiene oxígeno, sin disminuir la presión y sometiendo de nuevo la mezcla a la temperatura de reacción, con o sin recuperación de polímero en la etapa intermedia.

15
7^o.— Un procedimiento, según se indica en las reivindicaciones 4 ó 5, en el que la reacción se efectúa de manera conocida tal como se ha descrito en la Memoria descriptiva mediante: introducción de etileno y una pequeña proporción de oxígeno en la zona de reacción, eliminación del polímero formado, recuperación del etileno residual y circulación de este etileno, purificándolo previamente mezclado con oxígeno a través de la zona de reacción.

20
25
8^o.— Un procedimiento, según se indica en las reivindicaciones 4 ó 5, en que después de la reacción rápida inicial, producida por la presencia de oxígeno, el etileno residual se somete a una temperatura de 100-300° C. sin disminuir la presión durante un periodo de tiempo suficiente para polimerizar una fracción suficiente del etileno residual.

9^o.— Un procedimiento, según se indica en las reivindicaciones 4, 5, 6, 7 u 8, en el cual la cantidad de oxígeno inicialmente presente en el etileno es del orden del 0,1% en peso.

30
10^o.— Un procedimiento, según se indica en las reivin-

261949



dicaciones 4, 5, 6, 7, 8 ó 9, en el que la mezcla de etileno y oxígeno se calienta a una temperatura de 150-250° C.

5 11°.- Un procedimiento para preparar polímeros semisólidos o de tipo grasa a partir de etileno, consistente en someter el etileno a una presión entre 500 y 1200 atmósferas y a una temperatura entre 200 y 400° C durante un periodo de tiempo suficiente para polimerizar una parte sustancial del etileno.

10 12°.- Un procedimiento, según la reivindicación 11, en que la polimerización se efectúa en presencia de oxígeno en cantidad no superior al 5%.

15 13°.- Un procedimiento, según se indica en las reivindicaciones 1-12, en el que el etileno está mezclado con gases inertes siendo la presión parcial del etileno en la mezcla la misma a la que es comprimido.

14°.- Un procedimiento, según se indica en las reivindicaciones 1-13, en el que el gas se mantiene en movimiento turbulento a la temperatura de reacción.

20 15°.- Un procedimiento, según se indica en las reivindicaciones 1-14, en el que la reacción se inicia por medio de un elemento de calefacción de pequeña capacidad calorífica introducido en un aparato de reacción de paredes refrigeradas.

25 16°.- Un procedimiento para preparar polímeros sólidos de alto peso molecular a partir de etileno, según los ejemplos descritos anteriormente.

30 17°.- Un procedimiento para polimerizar etileno, en polímeros sólidos o semisólidos, de alto peso molecular, según los procedimientos descritos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

261949²⁵



18º.- Un procedimiento para preparar polímeros de etileno.

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

5

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

Madrid, 25 OCT. 1960

P.A.

Alberto de Elizabeta
Fot. Madrid

AVS.