



275 540

275 540

16 MAR 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de DOW-UNQUINESA, S.A., entidad española, establecida en Axpe-Bilbao, Vizcaya, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ETILENO".

5      Son varias las recomendaciones propuestas para la polimerización del etileno bien aisladamente o mezclado con otras sustancias polimerizables, siendo el objetivo principal la producción de polímeros con un peso molecular elevado y una resistencia a la tracción también elevada.

10      Se conocen diversos procedimientos de polimerización de compuestos orgánicos líquidos en presencia de agua, de agentes de dispersión y de catalizadores. Se ha descubierto, no obstante, de una manera imprevista, que el etileno puede ser polimerizado con ventaja en presencia de agua y de un catalizador sin recurrir a un agente de dispersión. En realidad, si se omite el

275540



agente de dispersión, se producen unos polímeros con viscosidades intrínsecas elevadas, que resultan adecuados para la preparación de películas. La omisión del agente de dispersión proporciona una mayor ventaja en que evita la necesidad de tener que eliminar el agente de dispersión del polímero resultante, lo que es, en algunos casos, una operación muy difícil.

La patente norteamericana U.S. 2.396.677, de 19 de marzo, 1946, de E.I. du Pont de Nemours & Company, tiene por objeto facilitar un método para la polimerización de etileno, sólo y en combinación con otros compuestos orgánicos polimerizables a fin de producir polímeros de una viscosidad intrínseca elevada. Otro fin es el de fijar un procedimiento para la polimerización del etileno sólo y en mezcla con otros compuestos orgánicos polimerizables, libre de las desventajas características de los procedimientos anteriores y que resulte adecuado para operaciones en gran escala.

La presente Patente de Introducción coincide exactamente en todos sus detalles con la patente norteamericana antes mencionada.

Los objetos que figuran en esta memoria se logran sometiendo el etileno, sólo o en mezcla con otros compuestos orgánicos polimerizables a condiciones de polimerización que incluyen la presencia de un medio acuoso y un catalizador de polimerización.

De conformidad con este invento, el etileno, sólo o en mezcla con, por lo menos, otro compuesto orgánico polimerizable, puede ser polimerizado de tal forma que proporciona mayores ventajas que las obtenidas por sistemas anteriores, al ser sometido, en presencia de un catalizador de polimeriza-

275540



ción pero en ausencia de agentes de dispersión, a ciertas temperaturas y presiones elevadas en presencia de agua.

Al poner en práctica este invento, se recomienda, en general, utilizar el agua únicamente como medio, ya que conduce a la obtención de polímeros con una viscosidad intrínseca más alta que los obtenidos de otro modo, evitando, al mismo tiempo, la necesidad de recuperar el disolvente, indispensable para la marcha económica de la operación. Si se desea, no obstante, parte del agua puede ser sustituida por un compuesto orgánico, preferiblemente un compuesto orgánico líquido volátil, por ejemplo, el isooctano, tolueno, hexano normal, ciclohexano, meta-bromotolueno, éter de petróleo, y otros parecidos.

Son amplios los límites de temperatura dentro de los que puede ponerse en práctica este invento; temperaturas que oscilan entre 20° y 350°C, es decir, es preferible mantener la temperatura por debajo de la temperatura crítica del agua y por encima de la temperatura a la cual se forman los hidratos de etileno. Dentro de estos límites, la temperatura prevista para el desarrollo de la operación podría oscilar entre 50° y 250°C, aproximadamente, si bien entre 60 y 150° se lograrían mejores resultados. En la fabricación de polímeros etilénicos con otros materiales polimerizables, la fijación de las temperaturas a emplear está supeditada a las diversas características polimerizantes de los restantes componentes del polímero y del catalizador que se utilizan, pero como norma se recomienda un margen de temperaturas entre 60 y 250°C.

La presión se determina en cualquier caso de acuerdo con las características polimerizantes de los reactivos. Se pueden adoptar presiones superiores a 50 atmósferas hasta

275540



llegar a las 3000 atmósferas e incluso más altas, aunque con preferencia se emplean presiones de 300 a 1500 atmósferas. La presión superior que puede utilizarse depende exclusivamente de la resistencia mecánica del equipo disponible comercialmente.

5

En la polimerización acuosa del etileno, de conformidad con este invento, se recomienda emplear cantidades relativamente pequeñas de materiales catalíticos. Como tales catalizadores se pueden utilizar una variedad extensa de catalizadores para la puesta a punto de la polimerización, por ejemplo, los compuestos peróxidos, por cuya denominación se conocen los compuestos que se forman, bien por la acción del peróxido de hidrógeno sobre los ácidos ordinarios, o los que producen peróxido de hidrógeno por tratamiento con ácido sulfúrico diluido. Estos materiales son compuestos peróxidos, según la definición que aparece en el "Webster's International Dictionary" (1935)-segunda edición. Ejemplos de tales compuestos además de los específicamente manifestados en los ejemplos citados son: el ácido persuccínico, peróxido láurico, peróxido de tetralina, peróxido de urea, peróxido butirílico, peróxido de acetilo, peróxido de acetilbenzoilo, ácido peracético, persulfatos, perborados, percarbonatos de metales alcalinos, y otros similares. También se pueden emplear combinaciones de persulfatos, como los persulfatos de sodio ó de potasio, con agentes amortiguadores, como son los fosfatos alcalino, que pueden obtenerse mediante la adición del hidróxido sódico al ácido fosfórico, hasta alcanzar un pH de aproximadamente 9,0. Cuando se utiliza un catalizador persulfato, se recomienda mantener el pH dentro de los límites de 7 a 11, ya que con este catalizador concreto aparecen las características preferidas para la polime-

10

15

20

25

30

275540



rización en ausencia de un agente de dispersión. La cantidad del catalizador a emplear puede variar muy ampliamente, pero en general, es del orden de 0,1% o más (basado en el peso del agua).

5           Al poner en práctica este invento como procedimiento para la polimerización en tandas, se carga un recipiente adecuado bien con agua o con una mezcla de agua y un líquido orgánico, juntamente con un catalizador preferiblemente un peróxido orgánico. Si se desea, el pH del medio puede ser controlado mediante la adición de ácido o álcali; se cierra el recipiente, se carga con etileno a la presión deseada, iniciándose después la agitación y se ajusta la temperatura a la cual se desea efectuar la reacción. La presión en el sistema se mantiene mediante adiciones periódicas de etileno, y después de completarse la reacción deseada, se abre el recipiente de reacción, se separa el polímero, se lava y seca.

Los ejemplos siguientes servirán para mostrar cómo la invención puede ser llevada a la práctica.

#### Ejemplo 1

20           Se carga un recipiente de reacción de acero inoxidable con 150 partes de agua y 0,32 partes de peróxido de benzoilo. El pH fué ajustado al valor de 3,4 con ácido fórmico diluído. El recipiente fué cerrado, evacuado, colocado en una máquina de agitación, calentado hasta una temperatura de 75°C., y se inyectó etileno hasta 600 atmósferas. Durante el período de reacción de 10,75 horas, la presión fué mantenida entre 840 y 985 atmósferas y la temperatura entre 74 y 78°C., y a lo largo del proceso, la disminución total en la presión fué de 30 1030 atmósferas.

275540



Se procedió a enfriar el recipiente de reacción, expulsado el sobrante de etileno y el contenido descargado. El producto fué filtrado, lavado y secado. Se obtuvieron 62,5 partes de polímero de punto de fusión 119°C., con una viscosidad intrínseca de 1,91.

### Ejemplo 2

El ejemplo 1 fué repetido con la salvedad de que a los agentes reactivos se añadieron 1,2 partes de sal de sodio de aceite blanco sulfonado. El producto obtenido, de acuerdo con la descripción que figura en el ejemplo 1, dió un total de 58 partes de polímero de punto de fusión 119°C., y con una viscosidad intrínseca de 1,78.

Al comparar los ejemplos 1 y 2, se deduce que la ausencia de un agente de dispersión proporciona un mayor rendimiento y una viscosidad mejorada del producto final.

### Ejemplo 3

Un tubo de reacción de acero inoxidable fué cargado con 50 partes de acetato de vinilo recién destilado, 50 partes de agua desaireada, 1 parte de una solución al 50% de la sal de sodio de acetato de octadecenil-9,10, sulfonado y 0,2 partes de peróxido de benzofilo. Se cerró el tubo, purgado para eliminar los residuos de aire, colocado en una máquina agitadora y se aplicó una presión de 600 atmósferas con etileno. A continuación se inició la calefacción y la agitación. Durante un período de agitación de 10 horas, en el que la temperatura fué mantenida entre 75 y 76°C., y la presión entre 710 a 990 atmósferas, la caída total en la presión observada fué 670 atmósferas. Se enfrió el tubo, desprendiendo el sobrante

275540



de etileno, abierto y descargado su contenido. El acetato de vinilo que no ha reaccionado es eliminado por destilación con vapor. La masa polímera plástica caliente fué separada entonces del agua residual y librada, por lavado, del agente de dispersión en un tren de rodillos para caucho, y secada en los mismos rodillos calentados. Se obtuvieron, como consecuencia, 50 partes de un interpolímero, cuya viscosidad intrínseca era de 1,03.

#### Ejemplo 4

El ejemplo 3 fué repetido con la salvedad de que se omitió el agente de dispersión. Se obtuvieron entonces 60 partes de un polímero, con una viscosidad intrínseca de 1,32.

Si se compara los dos ejemplos anteriores 3 y 4, es evidente que una operación realizada en ausencia de un agente de dispersión produce resultados con ventajas mucho mayores en la fabricación de polímeros de etileno con otras sustancias polimerizables.

#### Ejemplo 5

Se cargó un recipiente de reacción de acero con revestimiento de plata con 200 partes de agua y 0,2 partes de peróxido de benzofilo; el recipiente fué cerrado, agitado y aplicada una presión de etileno de forma que, con una temperatura de reacción de 93° a 97°C., la presión era de aproximadamente 950 atmósferas. Después de un período de una hora aproximadamente, se inició la reacción. La presión fué mantenida entre 860 y 965 atmósferas a una temperatura de 93° a 97°C. mediante adiciones periódicas de etileno. Durante un período de reacción de aproximadamente 9.1/2 horas, se observó una disminución total en la presión del orden de 210 atmósferas.

2755-0



Al final de este tiempo, se abrió el recipiente de reacción, separado el producto, filtrado, lavado y secado. Se obtuvieron 12,4 partes de un polímero, cuya viscosidad intrínseca era de 0,93 (0,5% en xilol), un punto de fusión de 120° a 121°C., y un peso molecular de aproximadamente 19.640.

#### Ejemplo 6

Un recipiente de reacción de acero con revestimiento de plata se cargó con 200 partes de agua y 0,2 partes de peróxido de benzoilo, ajustándose el pH de la mezcla hasta 2,4 por adición de ácido clorhídrico diluido. Se cerró el recipiente, se añadió etileno hasta una presión de 575 atmósferas, agitado y la temperatura elevada a 99°C., a cuya temperatura la presión en el recipiente de reacción aumentó hasta alcanzar las 970 atmósferas. Durante la primera hora, la disminución total en la presión fué de 180 atmósferas, y durante las 9.1/2 horas siguientes, la caída total adicional de presión fué de 90 atmósferas. A través de la reacción, la presión fué mantenida entre 870 y 980 atmósferas y la temperatura entre 99° y 110°C. Al final de este tiempo el recipiente de reacción fué abierto, se filtró la mezcla de reacción, se lavó muy detenidamente con agua caliente el polímero de etileno sólido, después con metanol y secado a 70°C. Se obtuvieron 12 partes de un polímero, cuya viscosidad intrínseca (0,5% en xilol) era de 0,90, un punto de fusión de 118° a 120°C. y un peso molecular de 16.420. Los recortes moldeados del polímero eran resistentes. Las películas prensadas después de un laminado en frío tenían una resistencia a la tracción de 553 Kg/cm<sup>2</sup>, basada en las dimensiones originales.

275540



Ejemplo 7

5 El pH de una mezcla de 0,2 partes de peróxido de benzoílo en 200 partes de agua se ajustó de 5,0 a 2,3 añadiendo unas pocas gotas de ácido clorhídrico diluído. La solución se cargó en un recipiente de reacción de acero revestido de aluminio; se cerró el recipiente, se aplicó presión con etileno, agitado y reaccionado a una temperatura de 90<sup>a</sup> a 93<sup>a</sup>C. durante 3 horas bajo una presión de 850 a 900 atmósferas. Inmediatamente comenzó la reacción sin necesidad de un período de inducción. El producto que se obtuvo tenía una viscosidad intrínseca (0,5% en xilol) de 0,95, que corresponde a un peso molecular de 20.200. El punto de fusión del polímero fué de 116<sup>a</sup> a 117<sup>a</sup>C.

Ejemplo 8

15 Un recipiente de reacción de acero revestido de plata se cargó con 160 partes de agua, 40 partes de isooctano y 0,8 partes de peróxido de benzoílo. Se ajustó el pH de la mezcla de 5,0 a 2,1 con ácido clorhídrico diluído. Se cerró el recipiente de reacción, agitado, y a continuación se le aplicó presión de etileno de forma que, con una temperatura de reacción de aproximadamente 95<sup>a</sup>C., la presión era de 990 atmósferas. Durante un período de inducción inferior a los 30 minutos y en un período de reacción de 4 horas, la disminución total en la presión fué aproximadamente de 475 atmósferas. Se obtuvieron 29 partes de polímero con un punto de fusión de 117<sup>a</sup> a 118<sup>a</sup>C., y una viscosidad de fusión a 139<sup>a</sup>C de 2.700 poises.



275540

Ejemplo 9

Se cargó un recipiente de reacción de acero revestido de aluminio con 175 partes de agua y 0,4 partes de peróxido de benzoílo. El pH de la solución se rebajó de 4,1 a 2,1 con  
5 ácido clorhídrico diluído; se cerró el recipiente y se introdujeron 24 partes de propileno. Al recipiente de reacción se le aplicó presión de etileno hasta alcanzar las 600 atmósferas, agitado y calentado a 87°C. La reacción comenzó inmediatamente, sin período de inducción, y durante un tiempo de  
10 reacción de 10 horas, la disminución total en la presión fué de 290 atmósferas. Durante todo este tiempo, la temperatura fué mantenida entre 87°C y 88°C. y la presión entre 870 y 965 atmósferas mediante adiciones periódicas de etileno. El producto obtenido después del lavado y secado a 70°C., fundió a  
15 temperaturas entre 80°C y 82°C. y la viscosidad de fusión a 138°C. era de 21,5 poises. El rendimiento fué de 13,7 partes.

Ejemplo 10

Un recipiente de reacción revestido de aluminio se carga con 80 partes de agua, 20 partes de metacrilato de metilo  
20 y 0,4 partes de peróxido de benzoílo. El pH de esta mezcla se mantiene a 3,3 por la adición de ácido clorhídrico. Se cierra el recipiente, se coloca en una máquina agitadora, se le aplica presión con etileno, iniciándose seguidamente la calefacción y la agitación correspondientes. En un tiempo de  
25 reacción de 10,25 horas, en que la temperatura se mantiene entre 94°C y 95°C. y la presión entre 870 y 980 atmósferas, la disminución total de presión observada alcanza 260 atmósferas. Se enfría el recipiente, se elimina el sobrante de  
30 etileno, se abre a continuación y el contenido descargado.

975540



La mezcla de reacción es destilada por vapor a fin de eliminar el metacrilato de metilo que no ha reaccionado, se filtra después el residuo, se lava con metanol y secado a 70°C. Se obtienen así, 29 partes de un interpolímero que se ablanda a una temperatura inferior a 100°C., y que contiene 70,2% de carbono y 10,5% de hidrógeno, con una viscosidad intrínseca de 0,61 (medida en solución al 0,125% en xilol).

Del análisis anterior, se puede calcular que el interpolímero tiene una relación molar del metacrilato de metilo a etileno de 1 a 2,5.

Ejemplo 11

Se carga un recipiente de reacción de acero revestido de aluminio con 140 partes de agua y 0,4 partes de peróxido de benzoilo. El pH de la mezcla se ajusta a 3,3 con ácido fórmico diluido. El recipiente es cerrado, evacuado, y se le añaden 50 partes de cloruro de vinilo por expansión de un cilindro de almacenamiento. El recipiente es colocado después en una máquina agitadora, se aplica presión de etileno, y se inician la calefacción y la agitación. Durante un período de reacción de 10,25 horas, en que la temperatura es mantenida entre 69° y 71°C y la presión entre 825 y 950 atmósferas, la caída de presión observada es de 950 atmósferas. Se enfría el recipiente, desprendidos los gases sobrantes, se abre después y el contenido descargado. El contenido del recipiente de reacción es destilado con vapor a fin de eliminar el cloruro de vinilo que no ha reaccionado, el producto separado de los residuos de agua y secado por laminado en un tren de rodillos para caucho. Como resultado, se obtienen 46 partes de un producto que tiene una viscosidad intrínseca de 0,69 y que con-

275540



5 tiene 30,3% de cloro. De dicho análisis se puede calcular que el interpolímero tiene una relación molar de cloruro de vinilo a etileno de 1 a 1,9. El interpolímero es resistente y posee una solubilidad muy baja en los disolventes orgánicos corrientes.

Ejemplo 12

10 Un recipiente de reacción de acero inoxidable fué cargado con 20 partes de metacrilato de metilo, 80 partes de agua desaireada, 1,0 parte de bórax y 0,2 partes de persulfato sódico. El pH de esta carga era de 9,2. El recipiente fué cerrado, evacuado para eliminar los residuos de aire, colocado después en una máquina agitadora y se establecieron las conexiones de servicio adecuadas. Se iniciaron a continuación la calefacción y la agitación, y durante un período de reacción de 10,25 horas, en que la temperatura fué mantenida entre 74° y 75°C. y la presión entre 860 y 960 atmósferas, la disminución total de la presión observada era de 170 atmósferas. Se enfrió el recipiente, expulsado el sobrante de etileno, abierto y la mezcla de reacción descargada. El pH que tenía era de 8,5. El polímero fué separado del monómero por destilación con vapor. El polímero fué filtrado y secado. Se obtuvieron, como consecuencia, 14,3 partes de un interpolímero de etileno metilo/metacrilato, de cuyo análisis (68,9% C. 9,6% H) se deduce una relación molar del etileno metilo/metacrilato de 1:1,9. Esto pudo ser prensado para obtener películas resistentes que poseían buenas propiedades de elasticidad en frío.

15

20

25

30 Aunque los ejemplos citados que muestran la polimerización del etileno con otros materiales polimerizables se li-

275540



mitan a los polímeros de etileno con propileno, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo y acetato, no obstante, debe tenerse en cuenta que los procesos de este invento pueden ser utilizados también para la polimerización del etileno con otras

5 substancias polimerizables. Como consecuencia de lo anterior, el etileno puede ser polimerizado, de acuerdo con lo manifestado en esta invención, con los productos siguientes: otras

10 mono-olefinas, amileno, butileno; dicloroetilenos, 1,2-dicloroetileno, cloro 2, propeno 1, tetrafluoroetileno; dienos, butadieno, isopreno, cloro-2-butadieno-1,3; terpenos, limoneno, canfeno; éteres de vinilo, cetonas y ésteres y otros compuestos de vinilo, como los éteres de propil-vinilo, cetonas de metilo y etilvinilo, cloroacetato de vinilo, propionato de vinilo, N-vinilftalimida, tiolacetato de vinilo, éter

15 tiometil vinilo, sulfona, ésteres vinil sulfónicos; estilbeno; estireno y metilestireno; ácidos metacrílicos y acrílicos y sus amidas, nitrilos y ésteres y otros compuestos metacrílicos y acrílicos, e.j., los acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo y propilo, diacrilato y dimetacrilato de metileno;

20 ácidos y ésteres alfaaloacrílicos, alfa-cloroacrilato de metilo; ésteres de ácido crotónico, crotonato de metilo; ésteres del ácido itacónico, itaconato de dietilo.

Al desarrollar el proceso de este invento, se logrará fabricar también copolímeros, término que comprende aquellos

25 productos que se obtienen mediante la polimerización del etileno con uno o más materiales polímeros derivados de la polimerización de compuestos orgánicos de los tipos anteriormente citados.

El término "polímero" tal como se emplea en las reivindicaciones se refiere a aquellos productos obtenidos mediante

30



275

la polimerización de etileno solo o en mezcla con uno o más de los restantes compuestos orgánicos polimerizables.

Aunque en los ejemplos expuestos, se ha utilizado el ácido clorhídrico para ajustar el pH del medio al valor deseado, no obstante, se pueden emplear otros ácidos como el sulfúrico, fosfórico, acético, propiónico, etc. En el caso de los interpolímeros, el valor del pH a determinar, para llevar a cabo la reacción, depende en gran parte de la naturaleza del catalizador que se emplea y del componente o componentes restantes del interpolímero, y en algunos casos, puede ser aconsejable realizar la operación en medio alcalino.

En la práctica comercial, un proceso continuo conduce a lograr mayores ventajas en el rendimiento, proporciona un sistema de control más exacto y particularmente en el caso de los polímeros basados en el etileno juntamente con otros materiales polimerizables, ofrece mayores posibilidades para ajustar la relación de los ingredientes polimerizables. Para garantizar una operación eficaz en un proceso continuo, es necesario prever una velocidad de reacción rápida.

Pueden variar muy ampliamente las condiciones esenciales previstas en la operación continua, como asimismo la técnica de agitación, control del pH, separación de los productos acabados y re-circulación de los materiales que no han reaccionado. Por ejemplo, el etileno bajo presión puede ser introducido continuamente en el agua que contiene un catalizador para la puesta a punto de la polimerización, como, por ejemplo, un peróxido, y la mezcla resultante mantenida en un estado turbulento, pasada bajo presión a través de un reactor en el que tanto el tiempo de contacto como la temperatura son controladas a fin de obtener el grado de polimerización requere-

7550

16



ruido. El contenido resultante del recipiente de reacción puede ser transferido a una zona de presión inferior con objeto de recuperar el etileno que no ha reaccionado y el polímero puede ser aislado por filtración. Cuando se polimeriza etileno con un compuesto líquido no saturado, este último puede ser introducido continuamente como un componente de la fase acuosa. Cuando se desea polimerizar continuamente dos gases no saturados, ambos con temperaturas críticas inferiores a la de la operación, e.j., etileno y tetrafluoroetileno, dichos gases pueden ser mezclados previamente en las proporciones deseadas y hacer que entren en contacto con la fase acuosa bajo presión, o los gases, por otra parte, pueden ser inyectados separadamente dentro de la fase acuosa en las proporciones deseadas.

Para lograr una polimerización rápida, es necesario prevenir un contacto íntimo entre todos los reactivos por agitación. Por el término "agitación" entendemos la inclusión de cualquier medio de lograr el contacto íntimo entre los agentes reactivos e.j., una agitación rápida, una turbulencia en un proceso de paso continuo, atomización, sacudidas, o un burbujeo eficaz del gas o de los gases a través de la fase acuosa.

En la práctica se recomienda utilizar aparatos fabricados o bien revestidos de material que no catalizará con excesiva rapidez la descomposición de los peróxidos en oxígeno molecular. Ejemplos de estos materiales de revestimiento son: la plata, el aluminio, el estaño, vidrio y aceros inoxidable.

En este invento se reflejan algunas ventajas técnicas y prácticas de utilidad y valor confirmadas por los hechos siguientes:

Teniendo en cuenta que la reacción de la polimerización del etileno es altamente exotérmica, es necesario eliminar el

275540

16M



5 calor de la reacción lo más rápidamente posible, si la reacción ha de ser controlada satisfactoriamente. Mediante el proceso de esta invención, como consecuencia de la eliminación rápida del calor durante la reacción, es posible ejercer un control exacto de la reacción sin necesidad de prever medios especiales para la disipación del calor de reacción.

10 En la preparación de polímeros de etileno con otros materiales polimerizables, el proceso de este invento es particularmente ventajoso no solamente desde el punto de vista del alcance de su aplicación, sino también en lo que se refiere a la uniformidad de los productos y a la facilidad de operación.

15 El término "medio acuoso" se emplea para describir el medio-agua en que se lleva a cabo la polimerización, ya que mezclas de otras sustancias con el agua pueden ser utilizadas, si se desea. Se obtienen algunas ventajas en ciertas circunstancias al operar con mezclas de agua y otros líquidos, tales como, el isooctano, tolueno, n-hexano, ciclohexano, m-bromotolueno, éter de petróleo, gasolina y otros similares, 20 si bien es preferible, utilizar agua sola como medio acuoso en el que se realiza la polimerización.

25 Se pueden introducir algunas modificaciones en los detalles y reivindicaciones que figuran en este invento sin desviarse mucho de su contenido real y manteniendo, en lo posible, el alcance de las ventajas que se indican.



N O T A

275540

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

1<sup>a</sup>. - Un procedimiento para polimerizar etileno, que incluye la etapa que comprende realizar la polimerización en un medio acuoso, en presencia de un catalizador peróxido orgánico y en ausencia de un agente dispersante, a una presión superior a 300 atmósferas, y a una temperatura que oscila entre  
10 50 y 250°C.

2<sup>a</sup>. - Un procedimiento de polimerización de etileno, que incluye la etapa que comprende realizar la polimerización en un medio acuoso, en presencia de un catalizador de peróxido  
15 de benzoilo, y en ausencia de un agente dispersante, a una presión superior a 300 atmósferas y a una temperatura que oscila entre 20 y 350°C.

3<sup>a</sup>. - Un procedimiento para preparar productos de etileno seleccionados del grupo que comprende los polímeros de etileno e interpolímeros de etileno con otro compuesto orgánico  
20 polimerizable conteniendo una insaturación etilénica, en presencia de un catalizador de compuesto peroxi, bajo temperaturas entre 20 y 350°C. y bajo presiones superiores a las 300 atmósferas, que incluye la fase que comprende la realización  
25 de la polimerización en un medio acuoso y en ausencia de un agente dispersante.

4<sup>a</sup>. - Un procedimiento para preparar productos de etileno seleccionados del grupo que comprende los polímeros de etileno

275540



leno e interpolímeros de etileno con otros compuesto orgánico polimerizable conteniendo una insaturación etilénica, en presencia de un catalizador, bajo temperaturas que oscilan entre 20 y 350°C. y bajo presiones superiores a 300 atmósferas, que incluye la fase que comprende la realización de la polimerización en un medio acuoso desaireado y en ausencia de un agente dispersante.

5  
10  
15  
20  
25  
30

5º. - Un procedimiento para preparar productos de etileno seleccionados del grupo que comprende los polímeros de etileno e interpolímeros de etileno con otro compuesto orgánico polimerizable conteniendo una insaturación etilénica, en presencia de un catalizador de compuesto peroxi, bajo temperaturas que oscilan entre 20 y 350°C. y bajo presiones superiores a las 300 atmósferas, que incluye la fase que comprende la realización de la polimerización en ausencia de un agente dispersante y en un medio acuoso conteniendo un compuesto orgánico líquido volátil seleccionado del grupo que comprende el isooctano, tolueno, n-hexano, ciclohexano, éter de petróleo y gasolina.

20  
25

6º. - Un procedimiento para preparar interpolímeros de etileno con otro compuesto orgánico polimerizable conteniendo una insaturación etilénica en presencia de un catalizador peroxi, bajo temperaturas que oscilan entre 20 y 350°C. y bajo presiones superiores a 50 atmósferas, que incluye la fase que comprende la realización de la polimerización en un medio acuoso y en ausencia de un agente dispersante.

30

7º. - Un procedimiento para preparar un interpolímero de etileno con acetato de vinilo en presencia de un catalizador peroxi, bajo temperaturas que oscilan entre 20 y 350°C. y bajo presiones superiores a 50 atmósferas, que incluye la

275540

16 MAR



fase que comprende la realización de la polimerización en un medio acuoso y en ausencia de un agente dispersante.

5 8º. - Un procedimiento para la preparación de un interpolímero de etileno con cloruro de vinilo en presencia de un catalizador peroxi, bajo temperaturas que oscilan entre 20 y 350°C. y bajo presiones superiores a las 50 atmósferas, que incluye la fase que comprende la polimerización en un medio acuoso y en ausencia de un agente dispersante.

10 9º. - Un procedimiento para polimerizar etileno. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16 MAR. 1962

F. A.  
Alberto de Elizaburu  
Por Poder.

DG/