



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 49792	(10) A1
	(22) FECHA DE PRESENTACION 13 - 7 - 76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 25 32 418. 9			(32) FECHA 19 - 7 - 75	(33) PAIS ALEMANIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(50) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(24) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOMO-POLIMEROS O CO-POLIMEROS DEL ETILENO"				
(71) SOLICITANTE (S) RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE OBERHAUSEN (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA)				
(72) INVENTOR (ES) Wolfgang Payer John-V. Hobes y Peter Ruprecht.				
(73) TITULAR (ES) RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT				
(74) REPRESENTANTE M.V. DE LA TORRE				

30 Mayo 1977



PATENTE DE INVENCION

que por veinte años para España, se solicita a favor de la Firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en -- OBERHAUSEN (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOMO-POLIMEROS O CO-POLIMEROS DEL ETILENO."

MEMORIA DESCRIPTIVA.

La presente invención se refiere a un procedimiento pa
ra la fabricación de homo-polímeros o co-polímeros del etileno ba
jo una presión alta y en presencia de iniciadores radicales de -
polimerización. Los homo-polímeros y co-polímeros de etileno con
5 reducido grado de ramificación son materiales técnicamente inte-
resantes, dado que ellos se caracterizan por alta transparencia,
gran rigidez y brillo, siendo los mismos, por lo tanto, especial-
mente apropiados para la fabricación de , por ejemplo, láminas -
de embalaje de alta calidad.-

10 Mientras que es posible fabricar sin dificultad alguna
unos polímeros de elevada ramificación, la fabricación de políme-
ros con reducido grado de ramificación, sin embargo, proporciona
unas dificultades considerables.-

15 La polimerización a alta presión de etileno o bien de
etileno en conjunto con co-monómeros produce; a condiciones por
lo demás iguales y a bajas temperaturas unos polímeros con un --



grado de ramificación más reducido que a temperaturas más elevadas. La presión más reducida produce, además polímeros de mayor ramificación que una presión elevada.-

20 De acuerdo con las reglas antes mencionadas, en la fabricación de los polímeros con reducido grado de ramificación se trabaja bien con muy reducidas temperaturas en cuyo caso se ha de -- aceptar necesariamente rendimientos más bajos o bien se aplican --
25 unas presiones muy elevadas como por ejemplo, de más de 3.000 barios, las que técnicamente se dominan, por lo general, tan sólo -- con ciertas dificultades.-

La presente invención tiene por objeto desarrollar un procedimiento que evita las desventajas relacionadas al principio y -- que hace posible fabricar de una forma técnicamente sencilla y con
30 buenos rendimientos los polímeros tanto con un reducido grado de -- ramificación como con elevado grado de ramificación.-

De una forma sorprendente se ha descubierto que este objeto se puede conseguir por un procedimiento para la polimerización de etileno o bien de mezclas de 100 partes mol de etileno con hasta
35 100 partes mol de otras combinaciones no saturadas de etileno -- que con el etileno pueden ser co-polimerizadas y que tienen 3 hasta 20 átomos de carbono, a presiones de 500 hasta 5.000 barios y a temperaturas de 150 hasta 350°C, bajo la influencia de iniciadores radicales de polimerización y, en su caso, con reguladores de la --
40 polimerización, siendo empleadas en iniciadores de la polimerización aquellas combinaciones de una formación radical, que se desintegran dentro de una zona de temperatura de 30 hasta 200°C., con un período de semi-desintegración de una hora.-

El nuevo método de trabajo permite fabricar sin efectuar
45 ninguna modificación de la presión y/o de la temperatura, tan sólo por la variación del iniciador de la polimerización empleado, unos polímeros con los más diferentes grados de ramificación. De esta -- manera se pueden fabricar por ejemplo, polímeros de ramificación -- reducida, con elevado rendimiento y dentro de zonas de presiones --
50 que técnicamente son accesibles con facilidad.-



La polimerización se lleva a efecto bajo las condiciones de reacción usuales para los procedimientos a alta presión, es decir, a presiones entre 500 y 5.000 barios o, respectivamente entre 1.200 y 3.000 barios y a temperaturas entre 150 y 350°C. entre 220 y --
55 290°C, respectivamente. La transformación puede ser efectuada tan to en autoclaves como en reactores tubulares.-

Como monómeros polimerizables con etileno, se llegan a emplear combinaciones no saturadas de etileno, las cuales tienen 3 hasta 30 átomos de carbono como, por ejemplo, propileno éster -
60 vinílico, éster vinílico, cetonas vinílicas, ácido acrílico y éster del ácido acrílico. Por cada 100 ml de etileno, cada uno de los co polímeros puede contener hasta 100 mol. de estos monómeros co-polimerizables. Con preferencia se emplea por cada 100mol de etileno una parte proporcional de 25 mol de combinación co-polimerizable.
65 ble.

El nuevo método de trabajo puede ser realizado, tal como es usual en las polimerizaciones, en presencia de reguladores de la polimerización. Como reguladores son apropiados, por ejemplo, -
70 los hidrocarburos saturados y no saturados, los alcoholes, los aldenidos, las cetonas, las tio-combinaciones y los hidrocarburos de cloruro. La cantidad necesaria de los reguladores depende de - la clase del mismo así como de las condiciones para el procedimien to. Así, por ejemplo, se emplean unos hidrocarburos bajos en con centraciones de hasta 10% vol. (Véase para ello la Revista "J. of Polym. Sci." Volumen 4 (1966), página 881 y siguientes).
75

De acuerdo con el procedimiento conforme a la presente invención, como iniciadores de la polimerización se pueden emplear en un principio, todos los iniciadores de formación radical, pero -
80 ante todo las peroxi-combinaciones y los compuestos azóicos. De - importancia decisiva e-sta estabilidad térmica de los mismos que está caracterizada por la temperatura de desintegración en la que el semi-período de vida es de una hora. Esta temperatura de desin tegración ha de estar comprendida en la zona de los 30 hasta 200°C. Por semi-período de vida o período de semi-desintegración se en-
85 tiende en este caso aquél período en que la mitad de la combinación



se desintegra bajo una formación radical.-

El nuevo proceso es extraordinariamente flexible y permite la fabricación de polietileno o de co-polímeros del etileno tanto con reducida como con elevada ramificación según sean las presiones altas o bien bajas. Bajo las mismas condiciones de presión y de temperatura se obtienen polímeros de elevada densidad por el empleo de iniciadores de polimerización con baja temperatura de desintegración así como unos polímeros de baja densidad por el empleo de iniciadores de polimerización con elevada temperatura de desintegración. Del etileno, por ejemplo, se obtiene a 1.500 barios y a 250°C. con el cicloneoilo-peroxi-dicarbonato (temperatura de desintegración a una hora de período de semi-desintegración 59°C) un polímero de una densidad de 0,924 grs/cm³ y con el peróxido butílico di-terciario (temperatura de desintegración a una hora de período de semi-desintegración 148°C) un polímero con una densidad de 0,918 grs/cm³.-

Para la realización de este procedimiento sirven, en un principio, todos los iniciadores que tienen una formación radical, pero ante todo las combinaciones de peróxido y los compuestos azóicos. En la siguiente tabla 1 se han indicado una serie de iniciadores de polimerización conjuntamente con la temperatura de desintegración a un período de semi-desintegración de una hora.

T A B L A 1

	Iniciador de la polimerización	Temperatura de desintegración a un Período de semi-desintegración de una hora (en °C)
110	Di-(2-Etilhexilo)-peroxi-dicarbonato	59
	Di-cicloneoilo-peroxi-dicarbonato	59
	Di-n-butilo-peroxi-dicarbonato	61
	Di-butilo-peroxi-dicarbonato secundario	61
	3.5.5-Trimetilo-hexanoil-peróxido	77
115	t-butilo-peroxipivalato	74
	Decanoil-peróxido	79
	Lauroil-peróxido	79
	t-butilo-perbenzoato	126
120	2.5-Dimetilo-2.5-di(t-peróxido butílico) hexano.	138
	t-peróxido-butílico	148
	Butironitrilo azóico	83



Se ha comprobado que para la fabricación de polímeros poco ramifica-
dos sirven en especial el di-(2-etil-hexilo)-peroxi-dicarbonato y -
125 el di-ciclonexilo-peroxi-dicarbonato. Para realizar la fabricación
de polímeros de mayor ramificación se emplean ventajosamente el 2,5
dimetilo-2.5-di-(t-butilo-peróxido)-hexano y el t-butilo-peróxido.-

La invención se explica por medio de los ensayos relacio-
nados a continuación, los que representan tan sólo unos ejemplos. -

130 Para la realización de las polimerizaciones sirve un auto-
clave de agitación como reactor. En el fondo del autoclave está dis-
puesta una válvula reguladora de presión, por medio de la cual se -
mantiene la necesaria presión de la reacción. A continuación de la
135 válvula se encuentra dispuesto un separador previsto para la separa-
ción de los polímeros de los monómeros no transformados en la poli-
merización. El monómero o la mezcla de monómeros, respectivamente,-
es en su caso, comprimido a la deseada presión de reacción después
de efectuar la adición de los reguladores, y precalentado dentro de
un intercambiador de calor hasta aproximadamente 90°C. Poco deantes
140 de la entrada al reactor, el iniciador es disuelto en bencina y con
una zona de ebullición de 140 hasta 170°C, inyectado en una canti-
dad tal que es alcanzada en el autoclave y durante la siguiente po-
limerización la temperatura necesaria para la reacción. A la mezcla
de la reacción se le quita de forma continua la presión, y el poli-
145 mero así obtenido es separado-en los separadores dispuestos a conti-
nuación de los monómeros no transformados. Los resultados de los en-
sayos están resumidos en la tabla 2.-

Ensayo de comparación

Bajo las mismas condiciones de presión y de temperatura como en los
150 ensayos 1 - 11, el etileno es polimerizado en presencia de oxígeno
como iniciador. En este caso se obtiene a 1.500 barios y a 250°C. un
polímero con una densidad de 0,918 (grs./cm³) y a 2.000 barios y --
250°C. un polímero con la densidad de 0,921 (grs./cm³).

T A B L A 2

Ensayo número	iniciador	Temperatura de desintegración (°C)	Presión (barios)	Temperatura (°C)	Densidad (grs/cm ³ .)
1	Di-2-etilo-hexilo-peroxidicarbonato	59	1.500	248	0,924
2	Di-ciclonexilo-peroxi-dicarbonato	59	1.500	246	0,924
3	Di-n-butilo-peroxi-dicarbonato	61	1.500	250	0,922
4	Di-3.5.5-trimetilo-hexanoil-peróxido	77	1.500	244	0,921
5	Di-decanoil-peróxido	79	1.500	248	0,920
6	2.5-Dimetilo-2.5-di-t-butilo-peroxi-hexano	138	1.500	249	0,917
7	Di-t-peróxido-butílico	148	1.500	246	0,918
8	Di-ciclonexilo-peroxi-dicarbonato	59	2.000	243	0,925
9	Di-3.5.5-trimetilo-hexanoil-peróxido	77	2.000	244	0,924
10	2.5-Dimetilo-2.5-di-t-butilo-peroxi-hexano	138	2.000	244	0,923
11	Di-t-peróxido butílico	148	2.000	246	0,922





REIVINDICACIONES

155 1ª.- Procedimiento para la fabricación de homo-polímeros o co-polí-
meros del etileno; por medio de la polimerización del etileno o --
bien de mezclas de 100 partes mol de etileno y con hasta 100 partes
mol de otras combinaciones no saturadas de etileno que con el etile
no pueden ser co-polimerizadas y que tienen 3 hasta 20 átomos de --
160 carbono, a presiones de 500 hasta 5.000 barios y temperaturas de --
150 hasta 350°C. bajo la influencia de unos iniciadores radicales --
de la polimerización y, en su caso, de reguladores de la polimeriza
ción, caracterizado porque son empleadas como iniciadores de la po
limerización aquellas combinaciones de formación radical, que se de
165 sintegran dentro de una zona de temperatura de 30 hasta 200°C. con --
un periodo de semi-desintegración de una hora.-

2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado porque --
a condiciones de presión y de temperatura, por lo demás iguales se
emplean para la fabricación de polímeros con elevada densidad ini--
170 ciadores de polimerización con temperatura de desintegración reduci
da mientras que para la fabricación de polímeros de reducida densi
dad se emplean iniciadores de polimerización con temperatura de de
sintegración más elevada.

3ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOMO-POLIMEROS O CO-PO-
LIMEROS DEL ETILENO."

Consta la presente memoria descriptiva
de siete hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid, 13 JUL. 1976

M. V. DE LA TORRE
P. P.

Emilio García Arceaga