

222 567

P - 13.832

Anmeldung A

222.567

22 JUN 1955



1955

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

1er. CERTIFICADO DE ADICION

en

E S P A Ñ A

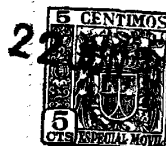
por VEINTE años

a nombre de PROF. DR. DR. KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, residente en Kaiser Wilhelm Platz 1, Mülheim-Ruhr, Alemania, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" número 219.546, solicitada el 15 de Enero de 1955, por: "Un procedimiento para la obtención de polietilenos de gran molecularidad".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

En las patentes Nos. 218.486, 219.019 y 219.168 se ha descrito un procedimiento para la obtención de



polietilenos de gran molecularidad con carácter de mate-
riales sintéticos, reuniendo etileno con catalizadores
consistentes en mezclas de trialcoholes de aluminio con
compuestos de metales del 4^o - 6^o grupos secundarios del
5 sistema Periódico, inclusive torio y uranio. No pueden
ser utilizados otros metales en esta obtención de políme-
res de etileno de gran molecularidad con carácter de ma-
teriales sintéticos.

La patente principal se refiere a una mo-
10 dificación de este procedimiento básico, en la cual en
lugar o además de los trialcoholes de aluminio, se emplean
otros compuestos de aluminio de la fórmula general $RAlX_2$,
donde R significa hidrógeno o un radical hidrocarburo, X
otro sustituyente cualquiera, entre otros también hidróge-
15 no o un radical hidrocarburo. Preferentemente se emplean
en lugar o además de los trialcoholes de aluminio, mono-
halogenuros de dialcohol o alternativamente diaril-aluminio.

Las patentes Nos. 218.486, 219.019 y 219.168 la
patente principal No. 219.546 y la solicitud presente, se
20 refieren a polietilenos de gran molecularidad con pesos
moleculares de por encima de 2.000, preferentemente de por
encima de 10.000. En general, se pueden obtener, incluso
a concentraciones de catalizadores correspondientes, po-
lietilenos de un tamaño molecular que se halla por encima del
25 límite considerado superior hasta ahora para los polietile-
nos técnicamente asequibles. Este límite se halla aproxi-
madamente a pesos moleculares de unos 50.000, a cuyo res-

222 567



pecto esta cifra no quiere significar más que el dato de que las soluciones de tales polietilenes tienen una viscosidad, que transformada por una fórmula convencional conocido (Journal für Praktische Chemie, serie 2^a, tomo 5 158 (1941), página 136 y Journal of the American Society, tomo 73 (1951) página 1901) conducen al peso molecular de 50.000. En el sentido de tal definición del peso molecular, se obtienen, con combinaciones y concentraciones adecuadas de catalizadores de acuerdo con la presente solicitud, su 10 solicitud principal y las solicitudes relacionadas con ella, polietilenes con pesos moleculares de hasta 3.000.000 y más.

Por el contrario, se pueden obtener polímeros del etileno de escasa molecularidad, como buteno y 15 hexano, en presencia de alcoholos de aluminio y metales con diferentes grados de valencia, especialmente níquel, cobalto o platino, de acuerdo con la solicitud de patente alemana No. Z 3366 IVc/39c. A este respecto se reducen los compuestos de los metales níquel cobalto o platino, 20 hasta los metales coloidales.

Se ha comprobado ahora, ante la natural sorpresa, que pueden emplearse también compuestos de metales del 8^o grupo del Sistema Periódico, especialmente hierro, níquel, cobalto, paladio y platino, y del manganeso, 25 para la obtención de polietilenes de gran molecularidad, utilizables como materias sintéticas, si en calidad de compuestos de aluminio se emplean los de la fórmula general, R_2AlX , donde R significa un radical hidrocarburo y



X, halógeno. Empleando tales compuestos de aluminio, ya no se reducen los otros compuestos metálicos hasta los metales coloidales, que no tienen importancia para la polimerización de altos polímeros, sino que, por el contrario, la reducción de los compuestos metálicos se paraliza, al parecer, en compuestos de menor valencia. Posiblemente se trata de compuestos hasta ahora desconocidos del hierro, níquel, platino, etc. monovalentes.

Como compuestos metálicos se emplean preferentemente sales del hierro, níquel, paladio o manganeso. La obtención de los catalizadores se puede realizar, o bien recibiendo las sales metálicas en compuestos de aluminio en exceso, o bien, a la inversa, agregando a las sales metálicas en exceso una cantidad del compuesto de aluminio, relativamente pequeña, necesaria para la reducción exacta de las sales metálicas.

Las demás condiciones operativas, concuerdan con las de las solicitudes anteriores. El procedimiento puede llevarse a cabo a presión menor que la atmosférica, a presión atmosférica, o a presión más alta que la atmosférica, a cuyo particular no es preciso emplear presiones de más de 250 atm., si bien, naturalmente, el efecto de los nuevos catalizadores sobre el etileno no varía fundamentalmente, si se aumenta la presión a un valor cualquiera, técnicamente todavía posible. Ventajosamente se opera, no obstante, en las combinaciones de catalizadores de acuerdo con el invento, a presiones de 10-250 atm.



JUN 1955

Los nuevos catalizadores para la polimerización son ya efectivos a temperatura ambiente y por debajo de ésta. Es ventajoso, operar a temperaturas más elevadas, especialmente de por encima de 50°, por ejemplo

5 100-110°.

En lugar de etileno puro, se pueden tratar también, sin más ni más y de acuerdo con el invento, mezclas de gas que contengan etileno.

Se puede operar en presencia de disolventes, especialmente hidrocarburos elevados saturados, tales como hexano o parafina, o hidrocarburos aromáticos tales como benzol.

10

Ejemplo 1.

10 c.c. de monobromuro de dimetil-aluminio

15 + 1,1 g de hierro-III-cloruro anhidro, se mezclaron primeramente en frío, a cuyo respecto no pudo observarse reacción alguna, y después se calentó a 160° durante 5 horas. El catalizador para la polimerización así preparado, fué vertido, bajo exclusión de aire y junto con 200 c.c.

20 de hexano, en un autoclave de 500 c.c. de contenido, haciéndose entrar a continuación 98 g de etileno a presión. Si se calienta el autoclave a 100-110°, mientras se agita, la presión suve, por lo pronto, hasta 230 atm., volviendo a descender después en el transcurso de unas 70 horas hasta

25 32 atm. Después de enfriarse dejó expandir la presión residual restante, escapando a este respecto 9 g de etileno en forma gaseosa. El contenido del autoclave consistió

222567



valente de hierro-III-acetilacetato. El curso del ensayo es similar al descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 3.

15 c.c. de cloruro de diisobutil-aluminio
5 y 1,2 g de níquel-II-cloruro anhidro, se mezclaron en frío, tal como se ha descrito en el ejemplo 1, calentándose después a 160° durante 5 horas. Se observó a este respecto un ligero desprendimiento de gas, mientras el níquel-II-cloruro, de color pardo, se ennegrecía. Esta mezcla, junto
10 con 70 c.c. de hexano, fué vertida bajo atmósfera de nitrógeno en un autoclave de 200 c.c., introduciéndose a presión 45 g de etileno. El autoclave fué calentado a continuación a 100-110°, agitando, con lo cual la presión ascendió en un principio a 240 atm., descendiendo
15 después en el transcurso de 70 horas, a 120 atm. Después de enfriar, se recuperaron 31 g de etileno, restando en el autoclave 5 g de un polietileno sólido, compacto. El catalizador para la polimerización se hace sustancialmente más activo, y la polimerización transcurre mejor, si
20 en lugar del calentamiento conjunto inicial, se procede a moler el monocloruro de dialcohol-aluminio con cloruro de níquel anhidro en hexano. En este ejemplo 3 puede sustituirse el cloruro de níquel por cloruro de cobalto, sin que por ello varíe en nada el resultado del ensayo.

25 Ejemplo 4.

10 c.c. de fluoruro de dibutil-aluminio se añadieron a 0,5 g de paladio-II-cloruro anhidro, se mez-

222567



1955

clararon con 70 c.c. de hexano bajo exclusión de aire, y fueron molidos intensamente en un molino oscilante de bolas durante 5 horas. La suspensión producida fué mezclada entonces en un autoclave de 200 c.c. con 40 g de etileno y se calentó, agitando, a 100-110°, a cuyo respecto la presión subió inicialmente a 150 atm., descendiendo después en el curso de 50 horas a 10 atm. Una vez enfriada, se recuperaron 5 g de etileno. En el autoclave permanecieron 35 g de un polietileno finamente pulverizado, suspendido por lo pronto todavía en hexano que fué tratado como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5.

10 c.c. de monocloruro de dietil-aluminio fueron mezclados bajo atmósfera de nitrógeno con 1 g de manganeso-II-cloruro anhídrido y 20 c.c. de hexano. A continuación se molió en un molino oscilante de bolas durante 2 horas. La suspensión obtenida se mezcló entonces en un autoclave de 500 c.c. bajo atmósfera de nitrógeno, con 83 g de etileno. Se calentó después el autoclave a 100°, agitando, con lo cual la presión subió a 80 atm. Transcurridas 60 horas, la presión había descendido a 15 atm. Una vez enfriado el autoclave, se recuperaron 8 g de etileno. En el autoclave permanecieron 62 g de polietileno en forma de masa pastosa, suspendidos finamente pulverizados en hexano. El tratamiento ulterior se realizó al igual que en el Ejemplo 1.

222 567



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 11 de Diciembre de 1954, bajo el No. Z 4603 IVc/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición en España, son los siguientes:

10 1ª. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea, en un procedimiento para la obtención de polietilenos de gran molecularidad, utilizables como materiales sintéticos, por polimerización de etileno en presencia de mezclas de excitadores de la polimerización consistentes en compuestos de aluminio de
15 la fórmula general $RAIX_2$, donde R significa hidrógeno o un radical hidrocarburo, X otro sustituyente cualquiera, entre ellos también hidrógeno o un radical hidrocarburo, a presiones cualesquiera y temperaturas de -20° para arriba, caracterizados porque al emplearse compuestos de
20 aluminio de la fórmula general R_2AIX , donde R significa un radical hidrocarburo y X, halógeno, se utilizan en lugar o además de los compuestos metálicos citados, compuestos de los metales del 8º grupo

222 567

22



del sistema periódico o de manganeso como co-catalizadores.

2º. - Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por operarse a presiones de 10 - 250 atm. y convenientemente a temperaturas de por encima de 50º, por ejemplo a 100 - 110º.

3º. - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 219.546.

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

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

Madrid, 22 JUN 1955

P. A.
Alberto de Ezpeleta
Por Epeco