

225789



26

225789

26 DIC. 1955

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar

1er. CERTIFICADO DE ADICION

e n

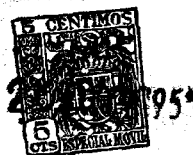
E S P A Ñ A

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" número 219.168, expedida el 15 de Noviembre de 1955, por: "Una mejora en el procedimiento para la polimerización de etileno".

El invento se refiere a la obtención de polietilenos de elevado peso molecular, utilizables como materias sintéticas, con pesos moleculares superiores a 2.000, preferentemente superiores a 10.000. Por lo general, incluso con las correspondientes concentraciones de catalizador, se pueden obtener polietilenos de una magnitud molecular superior al límite hasta hoy en día considerado máximo para los polieti-

225789



lenos técnicamente accesibles. Este límite se halla aproximadamente en pesos moleculares de alrededor de 50.000, no debiendo darse a esta cifra otro significado, que el de que las soluciones de estos polietilenos tienen una viscosidad
5 que, reducida con una determinada fórmula convencional (Journal für Praktische Chemie, 2ª. serie, tomo 158 (1941), página 136, y Journal of the American Society, tomo 73 (1951), página 1901), proporcionan el peso molecular de 50.000. En el sentido de tal definición del peso molecular, se pueden
10 obtener con combinaciones y concentraciones de catalizadores apropiados de acuerdo con el invento, polietilenos con pesos moleculares de hasta 3.000.000 e incluso mayores.

Los polietilenos obtenidos de acuerdo con el invento son, según se ha indicado ya, de un peso molecular
15 extraordinariamente elevado. Tienen un punto de ablandamiento o alternativamente de fusión, de más de 130°. A temperatura ambiente son absolutamente insolubles en toda clase de disolventes. Los de peso molecular más bajo entre ellos (hasta un peso molecular de alrededor de 100.000 se disuelven
20 parcialmente solo a más de 70°, mientras que los de peso molecular más elevado (con un peso molecular superior a 100.000), no lo hacen hasta por encima de 100°. La estabilidad térmica de los nuevos productos es mayor que la de los polietilenos conocidos. Al calentar los nuevos productos
25 a temperaturas mayores a 250°, conservan su color blanco, mientras que el color de los productos conocidos, vira hacia el gris entre 200° y 250°. La estabilidad de los nuevos productos frente a la oxidación por el oxígeno del aire,

225789

26 DIO



es igualmente superior.

Los nuevos polietilenos muestran una elevada cristalinidad, lo cual es extraordinario para hidrocarburos de alto peso molecular. La cristalinidad permanece invariable hasta por encima de 100° , no desapareciendo hasta las proximidades del punto de reblandecimiento. El grado de cristalinidad asciende, según demuestran los diagramas de rayos X, por lo general a alrededor de 80% siendo, a menudo mayor. Como es natural, se presentan también valores menores.

Desde el punto de vista químico, se trata de productos que tienen una estructura completamente lineal, sin poseer prácticamente ramificación alguna. Por cada 100 grupos de metileno, contienen los productos de acuerdo con el invento a lo sumo 3 grupos metilo. Por lo general, el porcentaje de los grupos metilo es todavía esencialmente menor, ascendiendo a lo sumo a 0,03%, y a menudo, incluso a menos de 0,01%. Los registros ultraespectrales de los productos de acuerdo con el invento, en contraposición a los polietilenos hasta ahora conocidos, no muestran ninguna banda característica de metilo.

La resistencia a la rotura asciende al menos a 100 kg/cm^2 , y a menudo, a más de 200 kg/cm^2 . La resistencia a la tracción en estado no estirado, asciende a más de 200 kg/cm^2 , y en láminas orientadas después de estiramiento, hasta 3.000 kg/cm^2 .

Los productos pueden ser manufacturados sin más ni más, por ejemplo entre placas caldeadas, para producir pla-

2257

26



cas o láminas transparentes, elásticas y flexibles. Son igualmente apropiados para su manufactura en prensas continuas o por el procedimiento de fundición inyectada. Son
5 estirables en frío, pudiendo de esta manera estirarse para formar cintas, alambres o hilos de gran elasticidad y resistencia mecánica, tales como jamás hasta ahora pudieron obtenerse con polietilenos de otra fabricación. Los productos muestran ya durante su elaboración una notable tendencia a formar fibras. Pueden ser hilados en estado
10 fundido para formar hilos, por los procedimientos usuales en la hilatura de fibras de superpoliamidas, tales como fibras de nylon. Los hilos fabricados a partir de los nuevos polietilenos, pueden ser empleados como fibras para fines industriales.

En la patente principal número 219.168 se ha
15 descrito la fabricación de polímeros etilénicos de elevado peso molecular, con carácter de materias artificiales, en la que como catalizadores se emplean triálcohilos de aluminio, a la vez que compuestos de los metales de los subgrupos 4º. a 6º. del Sistema Periódico, inclusive torio y uranio.

20 El procedimiento del invento consiste en que en la fabricación de polietilenos de elevado peso molecular de acuerdo con la patente principal número 219.168 mediante polimerización de etileno gaseoso en presencia de mezclas de triálcohilos de aluminio y compuestos de los subgrupos 4º. a
25 6º. del Sistema Periódico, inclusive torio y uranio, se emplean como catalizadores, en lugar o a la vez que triálcohilos de aluminio, triarilos, triarálcohilos, triálcohilarios

22570026D



o mezclas de alcoholes y arilos de aluminio, cinc, magnesio o álcali. Como arilos o arilalcoholes metálicos, se pueden emplear por ejemplo trifenilos, tritolilo, trixililo, tri-naftilo de aluminio o los correspondientes compuestos del
5 cinc, magnesio o metales alcalinos. Se pueden, empero, emplear también compuestos de los metales con aralcoholes, es- decir, compuestos en los que el metal está ligado a la cade- na alifática del aralcoholo, por ejemplo bencilos o fenil- etilo. Finalmente se pueden utilizar alcoholes y arilos me-
10 tálicos mezclados, o sea compuestos, en los que el metal es- tá ligado, tanto a radicales alcoholes, por ejemplo metilo o etilo, como también a radicales arilos o aralcoholes, por ejemplo fenilo o bencilo.

Los compuestos órganometálicos descritos se
15 usan de acuerdo con el invento, con compuestos de los meta- les de los subgrupos 4º. a 6º. del Sistema Periódico, inclu- sive torio y uranio. Así por ejemplo se pueden emplear com- puestos de titanio, circonio, hafnio, torio, uranio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno y wolfranio. Con especial
20 preferencia se utilizan sales del titanio, circonio o cromo. Como compuestos de los metales citados, son apropiados: Ha- logenuros, por ejemplo cloruros o bromuros, oxihalogenuros, por ejemplo oxicloriguro, halogenuros complejos, por ejemplo fluoruros complejos, óxidos o hidróxidos o compuestos orgá-
25 nicos recién precipitados, por ejemplo alcoholatos, acetatos, benzoatos o acetilacetatos. Se obtiene un catalizador es- pecialmente efectivo de la clase según el invento, mezclando

225789

26



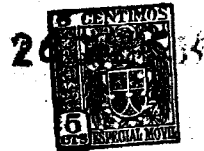
por ejemplo tetracloruro, oxicloloruro o acetilacetato de titanio o circonio, con compuestos alcalinos orgánicos. Uno de estos catalizadores transforma muy rápidamente el etileno, ya a presiones bajas inferiores a 100 atm. y a temperaturas más bajas de 100°C, en polietileno de elevado peso molecular.

Los conocidos procedimientos de alta presión tienen además el inconveniente, de que en una fase de ensayo se transforma en polietilenos siempre tan sólo una cantidad relativamente pequeña de alrededor de 15 a 20% del etileno empleado. De acuerdo con el invento, por el contrario, se transforma el etileno empleado, ampliamente en una sólo fase de ensayo. Tampoco es necesario en el procedimiento de acuerdo con el invento, que el etileno sea tan puro como en los procedimientos conocidos.

También las demás condiciones operativas concuerdan con las de las patentes anteriores. El procedimiento puede realizarse a presiones menor que la atmosférica, atmosférica o superior a la atmosférica, no siendo necesario emplear presiones superiores a 100 atm., si bien, como es natural, el efecto de los nuevos catalizadores sobre el etileno permanece fundamentalmente invariado, si se sube la presión a un valor cualquiera, técnicamente todavía posible. Convenientemente se trabaja a presiones de 1 - 10 atm.

Los nuevos catalizadores para la polimerización son ya efectivos a temperatura ambiente e inferiores. Es conveniente trabajar a temperaturas más elevadas, especialmente de más de 50°.

225789



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

Se puede operar en presencia de disolventes, especialmente hidrocarburos saturados superiores, tales como
5 hexano o parafina, o hidrocarburos atmosféricos, tales como benzol.

Ejemplo 1:

10 g. de fenilo sódico, obtenido de acuerdo con
10 "Zeitschrift für Angewandte Chemie" tomo 49, 456 (1936), y suspendidos en 30 c.c. de hexano, se mezclaron bajo atmósfera de nitrógeno, con 1,8 g. de tetracloruro de titanio y 200 c.c. de hexano, moliéndose durante 1 hora en un molino oscilante de bolas. La suspensión negra formada, fué introducida
15 en un autoclave de 500 c.c. y se mezcló con 60 g. de etileno. El autoclave fué calentado a continuación a 100°C, mientras se agitaba. Transcurridas 24 horas, la presión había descendido a 20 atms. y se interrumpio el ensayo. Después de enfriar, se recuperaron 5 g. de etileno sin transformar.
20 El autoclave contenía 52 g. de polietileno granulado, suspendido en hexano y de color gris. Para su purificación se hirvió el polietileno con ácido clorhídrico metanólico, después de extraído el disolvente mediante filtración, con lo cual se eliminaron los restos del catalizador contenidos en
25 el polietileno. Para la eliminación del ácido clorhídrico todavía adherente, se lavó a continuación el producto con metanol y acetona. De este modo se obtuvo un producto blanco puro.

225789



Ejemplo 2:

30 c.c. de una suspensión de fenilo sódico en hexano, que contenía 10 g. de fenilo sódico, se mezclaron con 2,3 g. de cromo-III-acetilacetonato y 50 c.c. de hexano, siendo molidos durante 2 horas en un molino oscilante de bolas para formar una fina suspensión negra. Esta fué vertida bajo atmósfera de nitrógeno en un autoclave de 200c.c., y se introdujeron a presión 35 g. de etileno. El autoclave fué entonces agitado vigorosamente durante 40 horas a una temperatura de 100 - 110°C. La presión descendió en el transcurso de este tipo a 20 atm. Después de enfriar se dejaron escapar 6 g. de etileno. El autoclave contenía una papilla espesa de polietileno en hexano, que después del tratamiento usual descrito en el Ejemplo 1, proporcionó 26 g. de polietileno esponjoso blando, que después de calentado a 110 - 130°C, se ablanda.

En lugar de tetracloruro de titanio o de cromo-III-acetilacetonato, se puede emplear igualmente tetracloruro de circonio, circonio-IV-acetilacetonato, acetilacetonato de torio, hexacloruro de uranio o cromo-III-cloruro.

Ejemplo 3:

2,1 g. de $TiCl_4$ (1,2 c.c.) = 11,4 mM, fueron agregados a una suspensión de 11,7 g. de $Al(C_6H_5)_3$ = 45,6 mM en 500 c.c. de alifatina. Inmediatamente después de agregar el $TiCl_4$ se coloreó de pardo la suspensión de trifenilo de aluminio, que hasta entonces era blanca. Después de agitarse durante la noche en un molino oscilante, únicamente restó

225789

26 DIC



ya alrededor del 15% del cloro ligado al titanio en la solución centrifugada.

El total de la suspensión se diluyó con 500 c.c. de alifatina y se vertió en un autoclave con agitador, de 5 litros. Se hizo entrar etileno a presión, hasta alcanzarse la sobrepresión de 20 atm., y se calentó lentamente. Después de que al calentarse ascendió la presión al principio lentamente, volvió a descender entre 30 y 40^o hasta 18 atm. Se volvió a subir la presión nuevamente hasta 20 atm. mediante la introducción de etileno a presión, no descendiendo entonces nada más que lentamente - en el transcurso de un día - hasta 18 atm.

Después de dejar escapar el etileno sin transformar, se abrió el autoclave. La mezcla de la reacción era negra y pastosa. Después de absorberse la alifatina, de hervir con ácido clorhídrico metalónico absorber y secar, se obtuvieron 85 g. de un polietileno gris. Se emplearon en total alrededor de 150 g. de etileno.

EJEMPLO 4.

Una solución de unos 3,2 grs. de fenil-isopropil-potasio en éter dietílico (fabricadas según Ann. 473, 1 y 18 y siguientes (1929) fué libertada de éter por concentración al vacío. El compuesto de potasio sólido de color rojo oscuro se puso en suspensión en 30 c.c. de hexano, y junto con un gr. de tetracloruro de titanio y 150 c.c. de hexano se molió durante dos horas en un molino de bolas oscilantes. La suspensión negra formada se llevó a un auto-clave de 500 c.c. y el autoclave se calentó a 100^o con agitación después de recibir la adición de 70 grs. de etileno. Al cabo de 20 horas, la presión había descendido hasta 25 atmósferas y el ensayo se interrumpió.

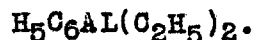
225789⁷⁶



ptó. Después de enfriar pudieron recuperar 7 grs. de etileno. El autoclave contenía 59 grs. de polietileno de color gris, granular suspendido en hexano. La depuración se realizó como se ha descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 5.

5 Una suspensión de unos siete grs. de sodio fenilo en 100 c.c. de benzol recibió la adición a gotas, con agitación vigorosa, a 0-10°C., de 5 grs. de cloruro de dietil aluminio. Después de una hora de reacción se separó por centrifugación el sedimento del fondo y la solución benzolina se liberó de benzol por concentración al vacío. El residuo no contenía cloro y, según el análisis, correspondía a un compuesto de la composición



4 grs. del fenil aluminio dietilo así obtenido se molieron durante dos horas en cuatro grs. de tetracloruro de circonio y 200 c.c. de hexano en un molino de bolas oscilante y la suspensión negra parduzca se llevó a un autoclave de 500 c.c. en el que se inyectaron 75 grs. de etileno. El autoclave se agitó luego durante 35 horas a una temperatura de 90-100°C. La presión descendió en este tiempo a 30 atmosferas. Después de enfriar se usaron 10 gramos de etileno. El autoclave contenía 62 grs. de polietileno parecido a amianto. La depuración se realizó como se ha indicado en el ejemplo 1.

Ejemplo 6.

25 10 grs. de cinc difenilo (fabricado según el procedimiento descrito en Berichten der deutschen Chemischen Gesellschaft 46, 1675 (1913) se molieron bajo ni-

225789



trógeno con 4,5 grs. de tetracloruro de titanio y 50 c.c. de hexano durante tres horas en el molino de bolas oscilante. La suspensión negra formada fué cargada en un autoclave de 200 c.c., inyectándose 42 grs. de etileno. El autoclave agitó luego durante 35 horas vigorosamente a una temperatura de 100°. La presión descendió en el transcurso de este tiempo a 27 atmosferas. Después de enfriarse expulsaron 12 grs. de etileno. El autoclave contenía 25 grs. de polietileno suspendido en hexano.

Ejemplo 7.

10 Análogamente al ejemplo 6 se molieron 8 grs. de magnesio difelino (fabricados según el procedimiento descrito en Berichten der deutschen Chemischen Gesellschaft 46, 1675 (1.913) bajo nitrógeno de 4,5 grs. de tetracloruro de titanio y 50 c.c. de hexano durante 3 horas en un molino de bolas oscilantes. Procediendo como se ha descrito en el ejemplo 6 se obtuvieron, después de 30 horas de agitación a - - 15 100°C. 28 grs. de polietileno.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, el 27 de Diciembre de 1.954, bajo el Número 20 Z 4629 IVc/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.



26

225789

225789

--- N O T A ---

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

5 1º. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea en un procedimiento para la obtención de polietilenos de elevado peso molecular, utilizables como materias sintéticas, mediante la reunión de etileno con mezclas de trialcohilos de aluminio y compuestos de los metales de los subgrupos adicionales 4º. a 6º. del Sistema Periódico, inclusive torio y uranio, como catalizadores, caracterizadas por que en lugar de, o a la vez que, trialcohilos ee aluminio, se emplean triarilos, triaralcohilos, trialcohiloarilos o alcohilos y arilos mixtos, de aluminio, cinc, 10 magnesio o álcali.
15

2º. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal número 219.168.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

- 12 -

26 DIC



225789

tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid

26 DIC 1954

P. A.

Ministerio de Hacienda
Por medio de

Ed. 225789

M/L/L.