

AÑO

Expediente núm. 34954



234954

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, de nacionalidad
entidad francesa domiciliado en 21, Rue Jean-Goujon,
~~calles de~~ PARIS, Francia. núm.

por:

« Procedimiento para la preparación de polietileno sólido ».

Nº 682

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PALETTE DE INVENCIÓN
=====

SC.1390 - POLYETHYLENE AL + CHLORURE
DE POLYBÉNE ET TUNGSTÈNE.

234954



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la preparación de polietilenos
"sólidos".

=====

SOLICITANTE: SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC,
entidad francesa, domiciliada en 21 Rue Jean Goujon,
PARIS, FRANCIA.

=====

La presente invención debida a la colaboración
de MM. Gilbert BO, André FOURMET, Jean Auguste PHELISSE y
Edouard FICHET se relaciona con un procedimiento de
preparación de polietilenos sólidos de elevado peso
5. molecular.

El procedimiento según la presente invención
consiste en polimerizar etileno en presencia de catali-
zadores obtenidos por calefacción de aluminio con
halogenuros u oxihalogenuros de los metales del grupo
10. VI, en particular los cloruros u oxiclорuros de molibdeno



y de tungsteno.

El catalizador se prepara, de preferencia, del modo siguiente:

5. Los cloruros u oxiclорuros de los metales del grupo VI se mezclan con el aluminio en proporciones que pueden variar en amplios límites. Se añade eventualmente un diluyente, por ejemplo benceno, y se calienta en autoclave a temperaturas de 100 a 300° en atmósfera inerte y agitando enérgicamente para facilitar la reacción.
- 10.

El catalizador puede prepararse en el aparato que sirve para la polimerización o en un recipiente separado desde donde se le trasvasa al polimerizador.

15. La polimerización del etileno con ayuda de estos catalizadores se efectúa a presiones de 10 a 50 atmósferas y a temperaturas de 50 a 200°, de preferencia en presencia de diluyentes, por ejemplo, aquellos que han servido para preparar el catalizador.

20. Después de polimerización, el polietileno formado, se libera del diluyente y después del catalizador por métodos conocidos, como por ejemplo por lavado en caliente con metanol, eventualmente adicionado de ácido clorhídrico y disolución en caliente en un disolvente, por ejemplo ciclohexano, filtración y eliminación del disolvente.
- 25.

30. Los polímeros obtenidos presentan características físicas excelentes. Entre estas características, una de las más importantes es la viscosidad específica que da una indicación sobre el orden de magnitud del peso molecular. Las fórmulas de cálculo de los pesos



moleculares, siendo diversas y conduciendo a resultados diferentes según los coeficientes utilizados, es preferible caracterizar los polímeros únicamente según su viscosidad específica. Esto se ha calculado según

5. la fórmula $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta^o}{\eta^o}$ donde η representa el tiempo

de circulación de una solución a 4 o/oo de polímero en la tetralina a 130° en nitrógeno y η^o el tiempo de circulación del disolvente en las mismas condiciones.

10. Los polímeros obtenidos según la invención, pueden alcanzar viscosidades específicas de 1,5 y más, calculadas según la fórmula arriba indicada.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran la invención.

15. EJEMPLO 1 -

En un autoclave de 500 cm³ de acero inoxidable provisto de agitación, se carga 0,7 g. de aluminio en polvo, 4 g. de cloruro de molibdeno (MoCl₅) y 175 cm³ de benceno destilado exento de productos azufrados.

20. Se elimina el aire mediante nitrógeno, después por vapores de benceno destilando a la presión atmosférica unos 50 cm³ de benceno, después se cierra la válvula de la cabeza del autoclave y se calienta a 200° durante 2 horas con agitación.

25. Se deja después refrigerar el autoclave hasta unos 100°; en dicho momento, a la vez que se agita, se introduce etileno de modo que se tenga una presión de 30 kg./cm². Se calienta entonces de nuevo hasta 150°. La presión que había alcanzado 43 kg./cm² disminuye

30. progresivamente. Se mantiene la temperatura a 150° durante



una hora, después se refrigera el autoclave, se purifica para eliminar el etileno que no ha reaccionado y se recoge un polietileno sólido dispersado en el benceno que, después de purificación por disolución en el ciclohexano, filtración y re-precipitación por refrigeración, pesa 4,1 g. y presenta una viscosidad específica de 1,510.

EJEMPLO 2 -

Se opera como en el ejemplo 1, pero utilizando 2 g. de oxiclورو de tungsteno en lugar de 4 g. de cloruro de molibdeno.

La polimerización se efectúa a 150° como en el ejemplo 1. La presión que alcanza un máximo de 41 kg./cm² desciende regularmente y cae en una hora a 27 kg./cm². Se efectúa una nueva carga de etileno para volver a elevar la presión a 40 kg./cm² y continúa la operación durante unos 30 minutos más. Al cabo de este tiempo, la presión es solo de 34 kg./cm².

Se refrigera entonces el autoclave y se recogen, después de purificación, 12 g. de polímero de viscosidad específica de 1,348.

En otro ensayo se han utilizado 4 g. de oxiclورو de tungsteno en lugar de 2 g. La polimerización se ha efectuado exactamente del mismo modo. Se han obtenido 12,4 g. de un polímero que tiene una viscosidad específica de 1,732.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto



no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 28 de mayo de 1956, nº 715.387 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden

5. los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la preparación de polietilenos sólidos"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1º.- Procedimiento para la preparación de polietilenos sólidos caracterizándose porque se utiliza como catalizador el producto obtenido por calefacción del aluminio con los halogenuros u oxihalogenuros de los metales del grupo VI de la clasificación periódica.

15. 2º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque la calefacción del aluminio con los halogenuros u oxihalogenuros de los metales del grupo VI de la clasificación periódica tiene lugar en presencia de un diluyente, a temperaturas de 100 a 300º en atmósfera inerte, agitando la mezcla reaccional.

20. 3º.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizándose porque se efectúa la polimerización del etileno a presiones de 10 a 50 atmósferas a temperaturas de 50 a 200º, de preferencia en presencia de diluyentes tales como los que han servido para preparar el catalizador.

25. 4º.- Procedimiento para la preparación de polietilenos sólidos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

30. Madrid 17 de abril de 1957
SOCIETE DES USINES CHIMIQUES REONE POULENC.

A. GOMEZ GARCIA Y MUÑOZ
S.P.