

AÑO 1.957

Expediente núm.

23 8583



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

23 8583

**PATENTE DE** INVENCIÓN

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

RUDOLPH WILHELM RICHARDT, de nacionalidad

alemana domiciliado en GIBERHAUSEN-HOLTEN

calle de ALEMANIA núm. -

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANAS

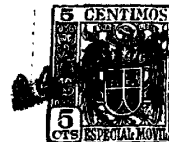
ESPECIALMENTE EN MARCHA CONTINUA. Se reivindican

las prioridades alemanas R. 20.025 IVb/39a de

fecha 16-11-1.956, R. 20.035 IVb/39c de fecha 19-11-1.956 y R. 20.054 IVb/39c de fecha 21-11-1956.

Nº 4394

Agente Sr. D. Rodolfo de la Torre Roselló



238583

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE LA  
PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIOLEFINAS ESPECIALMENTE EN MARCHA CONTINUA".

--o-o-o-o-o-o-o--

Es conocido polimerizar etileno a presiones de menos de 100 atmósferas y a temperaturas hasta 100°. En dicho procedimiento se aplican catalizadores constituidos por mezclas de combinaciones metalorgánicas, especialmente de combinaciones de alquil aluminico, con combinaciones de metales del grupo secundario 4°.-6° del sistema periódico, entrando en consideración entre estas combinaciones metálicas en primer lugar combinaciones titánicas, por ejemplo, tetracloruro titánico. (Veánse patentes belgas 532.362 y 534.792, así como Angewandte Chemie 67, 1.955 págs. 541-547). En dicha síntesis se utiliza generalmente un líquido auxiliar en que es lavado el polietileno formado, empleándose preferentemente líquidos auxiliares que consisten en hidrocarburos alifáticos alrededor del punto de ebullición de bencina pesada o aceite Diesel.-



Dicho procedimiento puede aplicarse con cierta modificación tambien para la polimerización de olefinas gaseosas con por lo menos tres átomos de carbono en la molécula, siendo especialmente de importancia la fabricación de polipropileno. Sin embargo ha resultado que no pueden aplicarse en absoluto todas las medidas, conocidas en la fabricación de polietileno, tambien para la obtención de polipropileno y poliolefinas de grados más elevados, no estando dada por consiguiente en absoluto ninguna paralelidad. En el proceso de fabricación de polietileno se introducía hasta ahora una mezcla acabada de los componentes catalíticos en el recipiente de polimerización, siendo reaccionada en el mismo con etileno, procediéndose del mismo modo en la fabricación de polipropileno. No se han llegado a conocer hasta ahora otras proposiciones para la formación y la admisión de la masa catalítica.-

La invención enseña un nuevo camino para la fabricación y reacción de la masa catalítica, que ofrece ventajas especialmente a una polimerización continua, acompañando ante todo por resultados muy favorables de la síntesis.-

Se ha encontrado que se puede realizar el procedimiento especialmente para la producción continua de poliolefinas, en particular de polipropileno, por polimerización de olefinas gaseosas con por lo menos tres átomos de carbono en la molécula o las mezclas de las mismas a presiones de menos de 100 kilos/cm<sup>2</sup>. y a temperaturas hasta 100° aprox. con aplicación de catalizadores constituidos por mezclas de combinaciones metalorgánicas del grupo 1<sup>a</sup>.-3<sup>a</sup> del sistema periódico, especialmente, de combinaciones aluminicas, con combinaciones de metales del grupo secundario 4<sup>a</sup>.-8<sup>a</sup> del sistema periódico, especialmente con combinaciones titánicas con muy buenos volúmenes de producción, cuando se unen los componentes de las materias que actúan como excitadores para la polimerización, separadas en por lo menos dos corrientes catalizadoras sólo justamente delante del recinto de reacción, mejor todavía dentro del mismo, oportunamente a temperaturas



a las cuales no empieza todavía la polimerización.

El procedimiento de la invención es a propósito también para la polimerización de mezclas gaseosas, por ejemplo, de aquellas, que están compuestas por mezclas propileno - butileno. Además pueden emplearse según la invención también mezclas que contienen por ejemplo, además del propileno, también pequeñas cantidades de etileno. Estas mezclas producen en muchos casos poliolefinas cuyas cualidades físicas y químicas son mejores que las cualidades de poliolefinas con el número C definido. Según una forma de realización de este procedimiento se admite los componentes de las materias que actúan como excitadores para la polimerización por separado en forma de vapor o finamente distribuidas, pudiendo conducirse el gas que se ha de introducir en el recipiente de polimerización y que se debe reaccionar, por ejemplo, por la solución o el componente puro ambos calentados si el caso se ofrece, por ejemplo, trietil aluminico o monocloruro dietil aluminico. La presión del vapor de dichas combinaciones aluminicas es a temperaturas de más de 40°, especialmente, de más de 80°, tan grande que es posible, sin más, una saturación suficiente de la corriente parcial gaseosa con la misma presión o con componentes catalizadores correspondientes.-

La saturación de las corrientes parciales gaseosas puede realizarse también de tal manera que se introduce en la corriente parcial gaseosa el componente catalítico activo mediante pulverización o distribución fina como niebla, tal vez en forma de humo, polvo o aerosol.-

La saturación de la segunda corriente parcial gaseosa se puede realizar de forma análoga, debiéndose tener en cuenta que la saturación con combinaciones de metales pesados depende de la estructura del componente base. Así es posible por ejemplo una saturación de la segunda corriente parcial gaseosa con combinaciones del titanio de valencia 4 que en la mayor parte son líquidas y que poseen a menudo una presión de vapor relativamente alta, haciendo atrave-



80 Carlos sencillamente la corriente gaseosa; pero, si se trata de las combinaciones de metal pesado en normales condiciones sólidos o combinaciones de metales pesados muy difícilmente volátiles las cuales se aplican preferentemente como aquellas de titanio di o trivalente, entonces se debe trabajar de otra forma. En dichos casos se introducirá el componente catalítico sólido por ejemplo en forma de humo, polvo o niebla en la corriente gaseosa.-

85 Según otra forma de realización de la invención se introducen los componentes de las materias que actúan como excitadores para la polimerización en forma de suspensiones o soluciones por separado en el recinto de reacción. Convenientemente no deben encontrarse tan juntos los puntos de entrada de las dos corrientes de líquido al recipiente de reacción, pudiéndose conducir los puntos de entrada hasta el fondo del recipiente de reacción, siendo dispuestos en sitios opuestos.- Sin embargo es también posible introducir las corrientes parciales gaseosas en la suspensión presente en el recipiente de reacción de tal manera que se lleva la primera corriente hasta el fondo del recipiente de reacción y la segunda hasta el nivel de la suspensión, mientras que desemboca el conducto para tal vez una tercera corriente parcial gaseosa en el centro del reactor. Finalmente es posible no dejar desembocar las corrientes parciales en la solución reactiva sino que se las disponen solo superior al nivel del líquido, entrando las soluciones catalíticas o suspensiones a gotas en el líquido.

90

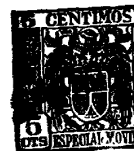
95

100

El procedimiento de la invención ofrece también la posibilidad de introducir por lo menos dos corrientes catalíticas en el recipiente de reacción, de las cuales es por lo menos una la gaseosa -, mientras que son introducidos los otros componentes en una corriente de líquido, consistente preferentemente en hidrocarburos alifáticos hidrogenados, diluidos o suspendidos, en el recipiente de reacción.

105

En las formas de realización de la invención antes descritas debe contener una de las corrientes parciales combinaciones de



110 elementos del 1,2,3º grupo del sistema periódico, por ejemplo, del sodio, zinc, pero especialmente del aluminio, mientras que contiene la otra corriente parcial combinaciones de metal pesado de elementos del grupo secundario 4º.-8º del sistema periódico, por ejemplo, combinaciones de cromo, zirconio o wolframio pero especialmente

115 te combinaciones titánicas, pudiéndose introducirse también varias combinaciones del mismo o de diferentes elementos del grupo 1º.-3º del sistema periódico simultáneamente en una de las corrientes parciales.- Del mismo modo es posible alojar varias combinaciones del mismo o de diferentes elementos del grupo secundario 4º.-8º del sistema periódico en otra corriente parcial.

120

En muchos casos es conveniente introducir todavía otra corriente gaseosa y/o de líquido libre de catalizador en el recipiente de polimerización. La corriente gaseosa libre de catalizador se puede mezclar, si se ofrece el caso delante del recipiente de polimerización con otra corriente gaseosa que contiene catalizador, elevándola tal vez a temperaturas aumentadas; pero también es posible llevar ambas corrientes gaseosas separada la una de la otra hasta dentro del recipiente de reacción. La proporción cuantitativa entre corriente gaseosa libre de catalizador o corriente de líquido libre de catalizador por un lado y por otro lado corrientes parciales que contienen catalizador, pueden variar dentro de amplios límites, siendo de importancia la clase del catalizador, el peso molecular deseado de la poliolefina, así como la clase de la mono-olefina aplicada.-

125

130

Una segunda corriente de líquido sin catalizador es por ejemplo preciso en el caso de que sea llevado junto con las poliolefinas formadas muchísimo líquido fuera del recipiente de polimerización cuando esté dada una alta actividad catalítica y una producción correspondientemente elevada.

135

Como diluyentes o agentes de suspensión para las corrientes de líquido se emplean preferentemente hidrocarburos alifáticos hidrogenados, liberados con anterioridad de todas las impurezas per-

140



judiciales.- Tambien pueden aplicarse en el proceso otros hidrocarburos, como naftenos, por ejemplo, ciclohexano o metil-ciclohexano. Encima son aplicables aromaticos como benzol o toluol.-

145 El método operatorio según invención se puede realizar -  
en la fabricaación de polimerizados o polimerizados mezclados con un  
número de C de 3 y más de la olefina que se ha de polimerizar en au-  
sencia de combinaciones titánicas de tetravalentes solo en presencia  
de combinaciones titánicas trivalentes, por ejemplo,  $TiCl_3$ . En caso  
150 de que se encuentre en el gas que se ha de reaccionar tambien etile-  
no, pueden ser provechosas en ciertas circunstancias para la polime-  
rización la presencia de ciertas cantidades de combinaciones titáni-  
cas tetravalentes, por ejemplo  $TiCl_4$ .

Conforme una forma particular de realización del procedi-  
155 miento se emplean además de combinaciones del grupo 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> del  
sistema periódico libres de oxígeno, combinaciones oxigenados por  
ejemplo alcoholatos, como triisopropilato alumínico o triisobutila-  
to alumínico sólo e en mezclas con las combinaciones libres de oxí-  
geno, como componentes catalítico.-

160 En lugar de combinaciones de metales pesados del grupo se-  
cundario 4<sup>a</sup>.-8<sup>a</sup> del sistema periódico libres de oxígeno pueden apli-  
carse como componentes catalítico tambien combinaciones oxigenados,  
por ejemplo, éster titánico, como éster de tetrabutyl-titánico sólo  
o en mezcla con las combinaciones libres de oxígeno, por ejemplo, -  
165 cloruros titánicos.-

Se ha encontrado que en algunos casos se consigue resulta-  
dos especialmente favorables, cuando está presente en los gases o -  
mezclas gaseosas que se han de reaccionar, oxígeno en cantidades en-  
tre 0,001 hasta 0,2 % vol.- Dichas cantidades se refieren a todos los  
170 gases juntos.-

Ejemplo I:

El recipiente de reacción aplicado para ensayos a presión normal consistía en vidrio y tenía un volúmen de 3 litros aprox.- La



175 Vapadera, hecha de aluminio, contenía un agitador cerrado impermeable a los gases, una tubuladura para el termómetro, una tubuladura buzo ancha para la descarga discontinua o en cantidad determinadas del polimerizado formado, así como varias tubuladuras para la introducción de gases y líquidos.- Las tubuladuras por las que entraban las corrientes de líquido o gaseosas que contenían catalizador, estaban dispuestas siempre la una frente a la otra. En casi todos los casos se llevaba una de las dos tubuladuras como tubuladura buzo -  
180 prácticamente hasta el fondo del reactor, mientras que terminaba la otra o encima del líquido o sea sumergía muy escasamente en el líquido en movimiento.-

185 Se producía una solución de trietil alumínico en un aceite Diesel hidrogenado y liberado escrupulosamente de agua y todas las demás combinaciones oxigenadas, cuya solución contenía 40 gramos de trietil alumínico por litro de líquido. Al mismo tiempo se producía una suspensión de  $TiCl_3$  en aceite Diesel, la cual contenía  
190 31 gramos de  $TiCl_3$  por litro de líquido. El  $TiCl_3$  era obtenido por reacción de 1 molécula de tetracloruro titánico con 1 molécula de trietil alumínico en solución concentrada por reposo de dos horas, por separación del precipitado color café originado por filtración y por seis veces de lavado escrupuloso en el mismo aceite Diesel.-

195 De las dos corrientes parciales de aceite Diesel que contenían catalizador se introducía cada 30 minutos 25  $cm^3$ . en el recipiente de reacción, adicionándose 100  $cm^3$ . de aceite Diesel libre de catalizador por hora.-

200 A una temperatura de reacción de 60° se empezaba a introducir propileno purificado de la manera conocida y las dos corrientes de catalizador, conteniendo ya el recipiente de reacción 1 litro de líquido de suspensión libre de catalizador. Apenas empezada la introducción se separaba ya polipropileno formado que era retirado por primera vez después de 3 horas y luego cada hora continuamente  
205 del recipiente de reacción.-



La producción de polietileno obtenido a estas condiciones importaba 35 - 50 litros por hora.-

Empleándose en lugar de la cantidad de trietil aluminico la cantidad estequiometricamente equivalente de triisobutil aluminico, se obtenía en las condiciones por lo demás iguales prácticamente la misma producción.-

Si se empleaba en lugar del preparado de  $TiCl_3$  antes descrita aquel que se había obtenido por la reducción de  $TiCl_4$  con hidrógeno alrededor de las temperaturas de 400-600°, entonces bajaba algo la producción de propileno, aunque importaba siempre aún 25-35 litros por hora.-

Procediéndose ahora de tal manera que en lugar de dos corrientes de líquido catalizador concentrado y una corriente relativamente grande de líquido libre de catalizador, se suprimía la última, distribuyéndose esta cantidad en iguales partes sobre las dos corrientes de líquido catalizador se observaba deliberadamente los mismos resultados, aunque se acentuaba un débil descenso de la producción de aprox. 5-10%.

Ejemplo II.

En el mismo recipiente de reacción descrito anteriormente se introducía ahora en lugar de una corriente de líquido alcalino aluminico el alquil aluminico con el propileno que se habia de reaccionar, procediéndose de tal manera que se llevaba el propileno por un saturador, mantenido a 35° aprox. en que se encontraba trietil aluminico, introduciéndose en el recipiente de reacción adicionalmente otra corriente de propileno libre de catalizador, regulándose las corrientes parciales catalizadoras de tal forma que llegaban al recipiente de reacción por unidad de tiempo las mismas cantidades de catalizador como en ejemplo 1°, pudiéndose obtener a una temperatura de 65° una producción de propileno entre 35 y 40 litros por hora.-

A contar de la cuarta hora de reacción se introducía continuamente cada hora una cantidad de 100-150 cm<sup>3</sup>. de aceite Diesel



en el recipiente de reacción, retirándose la correspondiente cantidad de líquido de suspensión.

240 Ejemplo III.

En otro ensayo se introducía la corriente parcial de trietil alumínico como explicado en el ejemplo 1º. El  $TiCl_3$  necesario para la reacción, o sea en este caso un preparado de  $TiCl_3$  de color débilmente violeta producido por reducción de  $TiCl_4$  alrededor de las 245 temperaturas entre 400 hasta 600º, que se había triturado finamente con exclusión escrupulosa de oxígeno y humedad con aplicación de nitrógeno como gas de protección, era introducido mediante una construcción especial de tobera por una corriente parcial de propileno en el reactor, resultando las cantidades análogas a las del ejemplo 1º, que 250 en caso de la corriente parcial de trietil alumínico eran completamente idénticas mientras que con la corriente parcial gaseosa de  $TiCl_3$  no se podía evitar ciertas, aunque pequeñas variaciones.-

A una temperatura de reacción de 70º se obtenían volúmenes de producción entre 25 y 30 litros de propileno/hora. Por adición de 255 aprox. 100 cm<sup>3</sup>. de aceite Diesel hidrogenado por hora, empezando en la quinta hora de reacción, se regulaba el equilibrio en el recipiente de reacción separándose con intervalos la correspondiente cantidad de líquido de suspensión.

Ejemplo IV.

260 En un último ensayo se introducía tanto el trietil alumínico como el  $TiCl_3$  mediante propileno en el reactor. Esta vez se aplicaba un  $TiCl_3$  que se había obtenido por reducción de  $TiCl_4$  en presencia de hidrógeno y con aplicación de una carga eléctrica tranquila como producto color café granulado. Dicho producto se trituraba escrupulosamente con exclusión de oxígeno a un tamaño de grano entre 1 y 10/<sub>m</sub> 265 aprox. antes de su aplicación catalítica. La introducción en el recipiente de reacción se efectuaba mediante una tobera especial con aplicación de gran velocidad de gas, mientras que era llevado el trietil alumínico mediante una corriente parcial de propileno, pasándolo por



270 - Un saturador mantenido a 35<sup>o</sup>, al recipiente de reacción, introduciéndose además simultáneamente una tercera corriente gaseosa libre de catalizador.-

Los volúmenes de producción de propileno estribaban entre 20 y 25 litros por hora. Pasadas ocho horas se añadía una cantidad de 50 cm<sup>3</sup>. y más tarde 60 cm<sup>3</sup>. de aceite Diesel, libre de oxígeno, en el recipiente de reacción, deduciéndose la misma cantidad aprox. de líquido de suspensión.

-REIVINDICACIONES-

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de :

1). Procedimiento para la obtención de poliolefinas, especialmente en marcha continua en particular de polipropileno por polimerización de olefinas gaseosas, con por lo menos 3 átomos de carbono en la molécula o las mezclas de las mismas, a presiones de menos de 100 kilos/cm<sup>2</sup>. y temperaturas hasta 100<sup>o</sup> aprox. con aplicación de catalizadores, constituidos por mezclas de combinaciones metalorgánicas del grupo 1<sup>o</sup>-3<sup>o</sup> del sistema periódico, especialmente, combinaciones aluminicas, con combinaciones de metales del grupo secundario 4<sup>o</sup>-8<sup>o</sup> del sistema periódico especialmente con combinaciones titánicas, caracterizado porque son unidos los componentes de las materias que actúan como excitadores para la polimerización por separado en por lo menos dos corrientes catalizadoras justamente delante del resinto de reacción, convenientemente dentro del mismo y oportunamente a una temperatura a la que no empieza todavía la polimerización.

2). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en marcha, continua, según 1<sup>a</sup> reivindicación, caracterizado porque son introducidos los componentes de las materias, que actúan como excitadores para la polimerización, por separado en forma de vapor o finalmente distribuidas junto con la olefina o mezcla de olefinas que se ha de polimerizar.-

3). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en



marcha continua, según 1ª reivindicación, caracterizado porque son introducidos los componentes de las materias que actúan como excitadores para la polimerización en forma de suspensiones o soluciones por separado directamente en el recinto de reacción.

4). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en marcha continua, según 1ª reivindicación, caracterizado porque se introducen en el recipiente de reacción por lo menos dos corrientes catalíticas de las cuales es por lo menos una gaseosa, constituida preferentemente por la olefina o la mezcla de olefinas que se han de polimerizar conteniendo un componente catalítico en forma de vapor o finamente distribuido, mientras que es introducido el segundo componente en una corriente de líquido, constituido preferentemente por hidrocarburos alifáticos hidrogenados, en estado disuelto o suspendido.-

5). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en marcha continua, según 1ª-4ª reivindicaciones, caracterizado porque una de las corrientes participantes contiene combinaciones de elementos, - del grupo 1º, 2º, 3º y del sistema periódico, por ejemplo, del sodio, zinc, especialmente del aluminio, mientras que contiene la otra corriente parcial combinaciones de metales pesados de elementos del grupo secundario 4º.-8º del sistema periódico, por ejemplo, combinaciones de cromo, zirconio, wolframio, hierro y especialmente de titanio con preferencia empleándose exclusivamente las de grado de valencia más alto.-

6). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en marcha continua, según reivindicaciones 1-4ª, caracterizado porque se introducen varias combinaciones del mismo o de diferentes elementos del grupo 1º.-3º del sistema periódico simultáneamente en una de las corrientes parciales.-

7). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en marcha continua, según reivindicaciones 1ª.-4ª, caracterizado porque se alojan varias combinaciones del mismo o de diferentes elementos -



335 del grupo secundario 4<sup>a</sup>-8<sup>a</sup> del sistema periódico en una corriente -  
parcial.-

8). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en  
marcha continua, según reivindicaciones 1<sup>a</sup>-4<sup>a</sup>, caracterizado porque  
se introduce en el reactor en adición a las corrientes parciales que  
contienen los componentes catalizadores, una corriente gaseosa o lí-  
340 quida libre de catalizador.-

9). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en  
marcha continua, según reivindicaciones 1<sup>a</sup>-4<sup>a</sup>, caracterizado porque  
se utilizan además de las combinaciones del grupo 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup> y 3<sup>o</sup> del -  
sistema periódico libres de oxígeno, combinaciones oxigenadas, por -  
345 ejemplo, alcoholatos, como triisopropilato o triisobutilato alumíni-  
co solo e en mezcla con las combinaciones libres de oxígeno.

10). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en  
marcha continua, según reivindicaciones 1<sup>a</sup>-8<sup>a</sup>, caracterizado porque  
se utilizan en lugar de combinaciones de metales pesados del grupo -  
350 secundario 4<sup>a</sup>-8<sup>a</sup> del sistema periódico libres de oxígeno combinacio-  
nes oxigenadas, por ejemplo ester de titanio, como ester de tetrabutyl  
titánico, sólo o en mezcla con las combinaciones libres de oxígeno, -  
por ejemplo, cloruros titánicos.-

11). Procedimiento para la obtención de poliolefinas especialmente en  
355 marcha continua, según reivindicaciones 1<sup>a</sup>-10<sup>a</sup>, caracterizado, por  
estar presentes en los gases que se han de reaccionar, oxígeno en can-  
tidades totales entre 0,001 y 0,2% vol.-

12). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIOLEFINAS ESPECIALMENTE EN  
MARCHA CONTINUA.-

Consta la presente memoria descriptiva de doce hojas nume-  
radas y mecanografiadas en una sola cara.

MADRID, 14 Noviembre de 1.957-

Director de la Oficina