

AÑO .....

Expediente núm. .....



241549

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

241549

**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,  
ciudad de **PARIS**, Francia. .... núm. ....

*por:*

Procedimiento para la obtención de catalizadores para la  
polimerización de etileno".

Nº 7363

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

241549  
PATENTE DE INVENCION

SC.1525. POLYETHYLENE - HYDRURE DE ZIRCONIUM

241549



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de catalizadores  
"para la polimerización de etileno".

=====

*Solicitante:* SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE POULENC, entidad  
francesa, domiciliada en 21 Rue Jean Goujon, PARIS,  
Francia.

=====

La presente invención, en la que han participa-  
do MM. Gilbert BO y Philippe PERRAS, se relaciona con  
la obtención de nuevos catalizadores para la polimeriza-  
ción del etileno en productos de elevados pesos molecu-  
lares con ayuda de dichos catalizadores.

5.

Se ha descubierto que se pueden obtener políme-  
ros de etileno que se presentan en forma de grasas, ce-  
ras o sólidos utilizables como materias plásticas, si  
se emplea como catalizador el hidruro de circonio solo,  
o añadido de halogenuros o metálicos, o también los pro

10.

24  
241549



- ductos de reacción del hidruro de circonio con haloge-  
muros metálicos, como el cloruro de cinc, el cloruro de  
aluminio, el tetracloruro y el tricloruro de titanio,  
el tetracloruro de vanadio, el cloruro de molibdeno, el  
oxicloruro de tungsteno, el cloruro férrico, etc.
5. Se puede utilizar el hidruro de circonio téc-  
nico que se presenta en forma de un polvo negro. Debe  
secarse cuidadosamente antes de su utilización.
- El hidruro de circonio seco agitado solo con  
10. etileno a 200° a una presión de 50 á 100 atm., le poli-  
meriza en productos sólidos de elevados pesos molecu-  
lares. Sin embargo, en estas condiciones, el grado de  
transformación es bastante débil.
- La adición de halogenuros metálicos al hidruro  
15. de circonio permite obtener en ciertos casos, grados de  
transformación muy elevados en polímeros sólidos de muy  
buena calidad.
- Se puede recurrir a efectuar una simple mezcla  
del hidruro de circonio con el halogenuro metálico que  
20. se pone inmediatamente en contacto con etileno en las  
condiciones de polimerización, pero es preferible ha-  
cer reaccionar previamente el halogenuro metálico con  
el hidruro, por ejemplo, mediante un calentamiento de  
25. varias horas en atmósfera inerte a temperaturas que pue-  
den llegar hasta 400°, ya sea en ausencia o ya sea en  
presencia de diluyentes, tales como los hidrocarburos  
saturados alifáticamente, los hidrocarburos ciclánicos  
o los hidrocarburos aromáticos empleados solos o en mez-  
cla.
30. Este último método de preparación de los cata



lizadores tiene la ventaja, entre otras, de permitir un control más fácil de la reacción y de conseguir una reproductibilidad mayor en la calidad de los polímeros obtenidos.

5. La polimerización del etileno con ayuda de los catalizadores mencionados se realiza a temperaturas del orden de 100 a 250° y a presiones de alrededor de 50 a 150 atmósferas.

10. Se efectúa ya sea en ausencia o en presencia de diluyentes anhidros, tales como los hidrocarburos alifáticos saturados, ciclánicos o aromáticos, solos o en mezcla, por ejemplo, los diluyentes que hayan servido para la preparación del catalizador.

15. El polietileno obtenido se desprovée, si preciso fuere, del diluyente. Después se elimina el catalizador por medios conocidos, como por ejemplo, mediante un tratamiento en caliente con metanol saturado de ácido y/o en disolución en caliente en un disolvente, filtración en caliente y reprecipitación por enfriamiento o evaporación del disolvente.

20. Unas variaciones en las condiciones de preparación del catalizador y en las condiciones de polimerización, permiten obtener toda la gama de polietilenos, extendiéndose a las grasas y ceras a los sólidos y que presentan todas las calidades requeridas para los diferentes empleos industriales.

25. Los ejemplos siguientes ilustran diversos modos de ejecución del invento, sin limitar, sin embargo, este último.

30. EJEMPLO 1 - En un autoclave de 500 cm<sup>3</sup> de acero inoxidable con agitación lateral y en el que el aire se ha



- desplazado por nitrógeno, se cargan 8,6 g. de hidruro de circonio seco en la estufa a 100° hasta peso constante y 8 bolas de acero inoxidable. Se introducen después 37 g. de etileno a la temperatura ordinaria (presión alrededor de 50 atmósferas). Se calientan después a 200° con agitación constante. La presión pasa por un máximo de 90 atmósferas a 200° después va disminuyendo lentamente. Transcurridas 22 horas, ha vuelto a descender a 72 atmósferas. Se interrumpe entonces el calentamiento, se enfría, se desgasifica el etileno que no ha reaccionado y se recoge el polímero en forma de una masa dura negra que contiene el catalizador. Este polímero se purifica por disolución en caliente en el ciclohexano, filtración en caliente y reprecipitación. Se obtienen así 5 g. de producto sólido blanco.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2 -

- En la misma instalación, se cargan 8 g. de hidruro de circonio previamente secado, 3,4 g. de tetracloruro de titanio, 100 cm<sup>3</sup>. de ciclohexano puro y 57 g. de etileno (40 atmósferas a 20°). Se calienta la mezcla con agitación a 200°. La presión que pasaba por un máximo de 130 atmósferas desciende en 20 horas a 18 atmósferas. Entonces se refrigera, se desgasifica el etileno en exceso y se recoge el polímero que, después de purificación representa 51 g. de un producto sólido blanco de viscosidad específica 0,146 (medida en una solución a 0,4% en la tetralina a 130°).
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3 -

- Se cargan en el mismo autoclave que anteriormente 10 g. de hidruro de circonio, 4 g. de tricloruro de
- 30.

241549



5. titanio, 100 cm<sup>3</sup>. de ciclohexano, 57 g. de etileno y se polimeriza a 200° durante 23 horas. La presión pasa por un valor máximo de 109 atmósferas y vuelve a descender transcurridas 23 horas a 57 atmósferas. El peso del polímero bruto después de deducido el peso del catalizador inicialmente cargado es de 37 g. Se obtienen 34 g. de polímero blanco enteramente sólido y de viscosidad específica 0,72.
10. EJEMPLO 4 - Se cargan en el autoclave descrito en el ejemplo 1, 8 g. de hidruro de circonio y 3,5 g. de cloruro de cinc. Se desplaza el aire por nitrógeno y se calienta la mezcla en recipiente cerrado durante 15 horas a 300°. Se vuelve después a la temperatura ordinaria, se introducen 100 cm<sup>3</sup>. de ciclohexano, 62 g. de etileno y se polimeriza durante 2 horas a 200°. La presión alcanza un máximo de 138 atmósferas y vuelve a descender transcurridas 2 horas a 59 atmósferas. Se obtienen 45 g. de polímero que se presenta después de purificación en forma de una cera muy consistente.
15. EJEMPLO 5 - Se prepara un catalizador por calentamiento durante 5 horas a 200° en nitrógeno, de 7,3 g. de hidruro de circonio y 2 g. de cloruro de aluminio, se introducen en este catalizador 62 g. de etileno y 100 cm<sup>3</sup>. de ciclohexano y se polimeriza durante 21 horas a 200°. Los polímeros obtenidos que se separan por diferencia de solubilidad en el ciclohexano consisten en 4 g. de producto sólido, insoluble en el ciclohexano en frío y 19 g. de aceite ligero soluble en el ciclohexano y que destila con él.
20. EJEMPLO 6 - Se opera como en el ejemplo 5, reem
- 25.
- 30.



5.

plazando el cloruro de aluminio por 3,6 g. de tetracloruro de vanadio. Una polimerización de 21 horas a 200° en el ciclohexano actúa sobre 68 g. de etileno en el momento de la partida conduce a 10 g. de polímero sólido insoluble en el ciclohexano, 6 g. de cera y 12 g. de aceite soluble en el ciclohexano.

10.

EJEMPLO 7 - El catalizador se prepara mediante calentamiento durante 5 horas a 200° de 8 g. de hidruro de circonio con 3 g. de cloruro de molibdeno. Después de refrigeración se introducen 100 cm<sup>3</sup>. de ciclohexano, 61 g. de etileno y se polimeriza durante 22 horas a 200°. Se obtienen 4 g. de polímero enteramente sólido.

15.

EJEMPLO 8 - Se calientan durante 16 horas a 200° en atmósfera inerte, 9,1 g. de hidruro de circonio con 2 g. de oxiclорuro de tungsteno. Con ayuda de este catalizador se efectúa una polimerización en presencia de ciclohexano sobre 73 g. de etileno manteniéndola 22 horas a 200°. Se obtienen 22 g. de un polímero sólido de una viscosidad específica igual a 1,3.

20.

EJEMPLO 9 - Se prepara un catalizador calentado durante 5 horas a 200°, en nitrógeno, 8 g. de hidruro de circonio y 3 g. de cloruro férrico. Un ensayo de polimerización de 23 horas a 200° en presencia de ciclohexano efectuado sobre 62 g. de etileno da 20 g. de polímero sólido.

25.

30.

EJEMPLO 10 - Se cargan bajo nitrógeno en el autoclave descrito en el ejemplo 1, 8,3 g. de hidruro de circonio, 3,4 g. de tetracloruro de titanio y 8 bolas de acero inoxidable. Se calienta esta mezcla con



5. agitación durante una hora y media a 300°. Después de enfriamiento, se introducen en el autoclave 100 cm<sup>3</sup>. de ciclohexano puro y 64 g. de etileno, se agita y se calienta de nuevo a 200°. La presión máxima alcanzada es de 134 atmósferas: va disminuyendo después progresivamente y al cabo de 24 horas es solo de 13 atmósferas. Se enfría entonces el autoclave y se desgasifica el etileno no reaccionado.
10. Se retira del autoclave polímero sólido negro impregnado de diluyente. Se purifica este polímero como se indica anteriormente. Se obtienen 59 g. de un polímero sólido blanco de viscosidad específica igual a 0,224.
15. EJEMPLO 11 - Se seca hidruro de circonio calentándole a 400° en atmósfera inerte. Tratado así el hidruro da, por calentamiento a 200° con tetracloruro de titanio, en las mismas condiciones que en el ejemplo 9 un catalizador muy activo.
20. Un ensayo de polimerización de una duración de 5 h. 30 minutos a 200° sobre 67 g. de etileno, ha dado, con un grado de transformación de 85%, 57 g. de un polímero de una viscosidad específica de 0,4.
- N O T A
25. 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
30. una solicitud de patente presentada en Francia con fe-



cha 30 de abril de 1957 nº PV.737.534 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

5. Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de catalizadores para la polimerización de etileno"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de catalizadores para la polimerización de etileno, en productos de elevados pesos moleculares caracterizándose porque están constituidos por hidruro de circonio solo, ya sea por mezclas de hidruro de circonio y de halogenuros metálicos, o ya sea por el producto de la reacción en caliente del hidruro de circonio con un halogenuro metálico.

20. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se pone el etileno en contacto con los referidos catalizadores a temperaturas de 100 á 250º alrededor y a presiones de 50 á 150 atmósferas, eventualmente en presencia de diluyentes como los hidrocarburos alifáticos saturados, ciclánicos o aromáticos, empleados solos o en mezclas.

25. 3ª.- Procedimiento para la obtención de catalizadores para la polimerización de etileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de ocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 FEB. 1958

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE POULENC.

J. GOMEZ ACEBO Y MORET  
P. P.