

AÑO 1.958

Expediente núm.



245178

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de

RUIRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

, de nacionalidad

alemana

domiciliado en OBERHAUSEN-HOLTEN

calle de

ALEMANIA

núm.

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIOLEFINAS,

ESPECIALMENTE DE POLIETILENO. Prioridad alemana:

R 22.134 IVb/39c de fecha 9-11-1.957.-

Nº 10921

Agente Sr. de la Torre Roselló

245178



245178

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

PATENTE DE INVENCION

que por veinte 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 FABRICACION DE POLIOLEFINAS, ESPECIALMENTE DE POLIETILENO".

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

En la polimerización de etileno o gases que contienen etileno se prefiere como catalizadores mezclas de halogenuros tínicos y combinaciones metalorgánicas de aluminio. Combinaciones adecuadas de la clase ultimamente mencionada son tanto combinaciones de alquil puras como combinaciones de halogenuro de alquil alu-
5 mínico.-

Se habia encontrado, que para la producción de poliolefinas especialmente, de polietileno a presiones hasta 100 kilos/cm². aprox. y temperaturas hasta 100° aprox. en presencia de catalizadores, constituidos por mezclas de combinaciones metalorgánicas, es-
10 pecialmente, combinaciones de alquil alumínico y combinaciones metá-



licas del cuarto hasta sexto grupo secundario del sistema periódico, especialmente, halogenuros titánicos, se trabaja de tal manera que se emplean como combinaciones metalorgánicas dihalogenuro monoalquil
15 alumínico. En relación con otras combinaciones metalorgánicas del aluminio empleadas ahora a menudo encierran los dihalogenuros monoalquiles ventajas especiales. La manera de operar ellos es esencialmente menos peligrosa que por ejemplo aquella de los trialquiles. Además son ellas mucho más insensibles contra impurezas, tanto en el medio
20 de suspensión para la polimerización como en el gas de reacción, de forma que se produce el efecto inactivante de las impurezas mucho más reducido. La aplicación de los dihalogenuros monoalquiles tiene en la polimerización además la gran ventaja de una admisión uniforme de gas durante la reacción sin el exceso indeseado a principio de la
25 reacción que exige especiales medidas de precaución en lo que se refiere a la cesión de calor. Por el hecho de que los dihalogenuros monoalquiles no reaccionan prácticamente con tetracloruro titánico, es posible mantener constante durante toda la reacción la masa molecular determinada para la polimerización. Como última ventaja entra
30 en juego todavía el que las mezclas de catalizador constituidas por halogenuros titánicos y combinaciones de dihalogenuro monoalquil alumínico no precisan de ninguna formación,

Al utilizar los dihalogenuros monoalquiles alumínicos es conveniente utilizar adicionalmente las combinaciones titánicas tri-
35 valentes en tal proporción cuantitativa que se emplean por lo menos 0,5 mol. hasta 2 mol., preferentemente, entre 0,75 hasta 1,5 mol. de combinaciones titánicas trivalentes sobre 1 mol. de dihalogenuros monoalquil alumínico. En presencia de combinaciones titánicas tetra-
40 valentes, por ejemplo, $TiCl_4$, no deberían existir más de 1,5 mol, sobre 1 mol de dihalogenuro monoalquil alumínico, aplicándose convenientemente 0,2 hasta 1 mol aprox. por mol de dihalogenuro-monoalquil alumínico. En muchos casos se debería renunciar completamente

245178



a la combinación titánica tetraivalente.

La concentración en la que deben aplicarse las combinaciones de dihalogenuro monoalquil alumínico para la polimerización, oscila entre 0,0001 hasta 0,01 mol/l de líquido de suspensión, convenientemente, entre 0,0005 hasta 0,008 mol/l de líquido de suspensión.

En la aplicación, según invención de dihalogenuro monoalquil alumínico puede ser ventajosa la adición de pequeñas cantidades de oxígeno de 5 hasta 500 ppm aprox., referidas al gas admitido, siendo suficiente las más de las veces una cantidad de 10 - 100 ppm.-

Ejemplo 1º.

3,4 gr. de triisobutil alumínico técnico se hacía reaccionar durante 10 minutos con 3,33 gr. de tetracloruro titánico (proporción molecular 1 : 1) en 100 cm³. de una bencina pesada hidrogenada y liberada de combinaciones oxigenadas y extremadamente seca. El precipitado resultante era filtrado y bien lavado.

De dicho producto se introducía 0,59 gr. en un recipiente de reacción de una cabida de 3 litros aprox., en el que se encontraban 1800 cm³. de la bencina pesada arriba mencionada hidrogenada y anhídrica. Además se añadía a la solución 0,33 gr. de dicloruro-monoetil alumínico y 0,24 gr. de TiCl₄. Las proporciones moleculares de dicloruro monoetil alumínico : tricloruro titánico : tetracloruro titánico importaban 1 : 1,5 : 0,5. El recipiente era calentado hasta una temperatura de 70º, introduciéndose seguido a esto etileno. En intervalos de 15 minutos se añadía pequeñas cantidades de aire.

La admisión de gas importaba:

	después de la primera hora	88 litros.
	" " " 2ª "	178 "
70	" " " 3ª "	266 "
	" " " 4ª "	353 "
	" " " 5ª "	442 "
	" " " 6ª "	528 "
	" " " 7ª "	611 "



La admisión de gas después de la 3ª hora importaba 28 litros.

110

4ª "	76 "
5ª "	184 "
6ª "	300 "
7ª "	390 "
8ª "	450 "
9ª "	500 "

Empleándose en la fabricación de la combinación titánica - marrón trivalente en lugar del triisobutil alumínico, la cantidad es- 115 tequiométrica de trietil alumínico, podían incluso mejorarse algo las cantidades admitidas.

En dichos ensayos del ejemplo 2ª no se añadía ningún oxígeno.

Ejemplo 3ª.

0,4 gr. de un preparado marrón (véase ejemplo 1ª) constituido prácti- 120 camente por $TiCl_3$ que era producido por la reacción de tetracloruro titánico con tri-n-propil alumínico (proporción molecular 1 : 1) eran reaccionados con 0,22 gr. de dicloruro-monoetil-alumínico y 0,16 gr. de $TiCl_4$. Como líquido de suspensión servían 1.800 cm^3 . de tetramer- propileno técnico hidrogenado y anhidro cuyo valor en ppm. era menor 125 de 10, importando la proporción molecular de dicloruro-monoetil alu- mínico : tricloruro titánico : tetracloruro titánico 1 : 1,5 : 0,5.

La admisión de gas después de un proceso de una duración - de cinco horas, en que se añadían cada 15 minutos 0,9 cm^3 de aire se- co, importaba 400 litros.

130

En un segundo ensayo se empleaba 0,22 gr. de dicloruro-mo- noetil alumínico, 0,27 gr. de $TiCl_3$ (como arriba) y 0,33 gr. de $TiCl_4$. La proporción molecular de dicloruro-monoetil-alumínico : tricloruro titánico : tetracloruro titánico importaba ahora 1 : 1 : 1, resultan- do la admisión de gas después de 5 horas con 240 litros.

135

Empleándose 0,22 gr. de dicloruro-monoetil-alumínico, 0,27 gr. de $TiCl_3$ (como arriba), así como 0,16 gr. de $TiCl_4$ (proporción - molecular 1 : 1 : 0,5) importaba la admisión de gas después de 5 ho-



245178

ras 357 litros.

Si se empleaban finalmente en un último ensayo 0,22 gr. de
140 dicloruro-monoetil-alumínico, 0,135 gr. de $TiCl_3$ (como arriba), así -
como 0,33 gr. de $TiCl_4$ (proporción molecular 1 : 0,5 : 1) entonces im-
portaba la admisión después de 5 horas solo 110 litros.

-REIVINDICACIONES-

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y ex-
145 plotación exclusivas de:

1.- Procedimiento para la fabricación de poliolefinas especialmente -
de polietileno, a presiones hasta 100 kilos/cm². aprox. y temperatu-
ras hasta 100° aprox. en presencia de catalizadores constituidos por
mezclas de combinaciones metalorgánicas, especialmente combinaciones
150 de alquil alumínico, y combinaciones metálicas del cuarto hasta sexto
grupo secundario del sistema periódico, especialmente halogenuros ti-
tánicos, caracterizado porque se emplea como combinación metalorgáni-
ca dihalogenuro monoalquil alumínico.

2.- Procedimiento para la fabricación de poliolefinas, especialmente
155 de polietileno, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se em-
plean sobre 1 molécula gramo de dihalogenuro monoalquil alumínico en-
tre 0,5 moléculas gramos y 2 moléculas gramos, preferentemente 0,75
hasta 1,5 moléculas gramos de combinaciones titánicas trivalentes.

3.- Procedimiento para la fabricación de poliolefinas, especialmente
160 de polietileno, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque
se emplean por cada molécula gramo de dihalogenuro monoalquil alumí-
nico entre 0 - 1,5 moléculas gramos, preferentemente entre 0,2 - 1
molécula gramo de combinaciones titánicas tetravalentes.

4.- Procedimiento para la fabricación de poliolefinas, especialmente
165 de polietileno, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la con-
centración molecular de las combinaciones de dihalogenuro monoalquil
alumínico aplicadas importaba para la polimerización entre 0,0001 has-

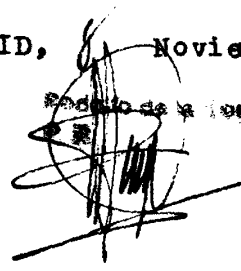
245178



ta 0,01 mol/l de líquido de suspensión, convenientemente, entre -
0,0005 hasta 0,008 mol/l de líquido de suspensión.

5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIOLEFINAS, ESPECIAL-
MENTE DE POLIETILENO".

Consta la presente memoria descriptiva de siete hojas nu-
meradas y mecanografiadas en una sola cara.

MADRID,  Noviembre de 1.958.


Folleto de 7 hojas