

AÑO 1958

Expediente núm.

245639



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

245639

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por 20 años, en España

a favor de

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana domiciliado en MARL (Kreis Recklinghausen) Alemania calle de núm.

por:

PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR POLIOLEFINAS DE BAJA PRESION

Nº 10648

Agente Sr. D. Jaime Isarn Miralles



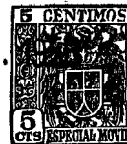
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N 245639

por "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR POLIOLEFINAS DE BAJA PRESIÓN", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en MARL (Kreis Recklinghausen), - Alemania.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar poliolefinas de baja presión.

- Es sabido que pueden polimerizarse alfa-olefinas, en particular etileno y propileno, de preferencia en presencia de diluentes, empleando presiones y temperaturas relativamente bajas y con ayuda de catalizadores mixtos según el sistema del profesor Ziegler, para convertirlas en poliolefinas de baja presión (véase la revista "Angewandte Chemie" 67, 1955, pág. 541-547). En calidad de catalizadores mixtos según sistema de dicho profesor se emplean en dicha operación sistemas de catalizadores que se forman a base de combinaciones de los metales de los grupos secundarios IV a VIII del Sistema Periódico, incluidos el torio y el uranio, con aluminio metálico, hidruro de aluminio o combinaciones organometálicas del aluminio, el magnesio,

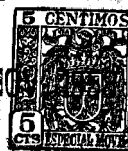


- el zinc o los metales alcalinos o con metales alcalinos y que se componen de materias total o parcialmente insolubles en los diluentes. De los sistemas posibles de catalizadores solamente se han acreditado en la práctica los que se derivan de los halogenuros de los metales de los grupos secundarios IV a VIII del Sistema Periódico, incluidos el torio y el uranio, por una parte, y de combinaciones organometálicas, la mayoría conteniendo además halógeno, del aluminio, el magnesio o el zinc, por otra parte. Estos catalizadores se adhieren tenazmente a las poliolefinas de baja presión que se originan y para eliminarlos hay que recurrir a procedimientos de purificación costosos. Además, es prácticamente imposible eliminar los últimos vestigios de cloro, los cuales pueden dar lugar a dificultades considerables en las ulteriores operaciones de elaboración a que se someten las poliolefinas de baja presión. Otra desventaja del procedimiento conocido debe verse en la circunstancia de que los restos no utilizados del catalizador no pueden recuperarse en estado inalterado y por consiguiente hay que perderlos.
5. van de los halogenuros de los metales de los grupos secundarios IV a VIII del Sistema Periódico, incluidos el torio y el uranio, por una parte, y de combinaciones organometálicas, la mayoría conteniendo además halógeno, del aluminio, el magnesio o el zinc, por otra parte. Estos catalizadores se adhieren tenazmente a las poliolefinas de baja presión que se originan y para eliminarlos hay que recurrir a procedimientos de purificación costosos. Además, es prácticamente imposible eliminar los últimos vestigios de cloro, los cuales pueden dar lugar a dificultades considerables en las ulteriores operaciones de elaboración a que se someten las poliolefinas de baja presión. Otra desventaja del procedimiento conocido debe verse en la circunstancia de que los restos no utilizados del catalizador no pueden recuperarse en estado inalterado y por consiguiente hay que perderlos.
10. Si se intenta efectuar la polimerización en presencia de sistemas de catalizadores solubles que se producen a base de esteres de los ácidos de los metales de los grupos secundario IV a VIII del Sistema Periódico, incluidos el torio y el uranio, por una parte, e hidruro de aluminio, alquilo de aluminio o aralquilo de aluminio por otra parte, no se logra en la práctica obtener poliolefinas sólidas de baja presión. Antes bien, se obtienen polímeros bajos, únicamente, por lo general dímeros.
15. Ahora bien, se ha descubierto que pueden fabricarse ventajosamente poliolefinas de baja presión polimerizando alfa-
- 20.
- 25.
- 30.



- olefinas a presiones bajas en presencia de catalizadores mixtos organometálicos, si se emplean sistemas de catalizadores solubles en los hidrocarburos, a base de esteres de los ácidos de los metales de los grupos secundarios IV a VIII del Sistema Periódico, incluidos el torio y el uranio, por una parte, y combinaciones de aluminio de la fórmula $Al(R)_3$ en la cual R significa hidrógeno, un resto alquilo o un resto aralquilo, por otra parte, en presencia de materias inertes sólidas, finamente divididas, de superficie activa.
5. En calidad de olefinas son aptas las alfa-olefinas, como el etileno y el propileno. Esteres apropiados de los ácidos de los metales de los grupos secundarios IV a VIII del Sistema Periódico, incluidos el torio y el uranio, son de preferencia los esteres alquílicos, como el ester metílico, el etílico, el propílico, y el butílico, y de estos en particular los esteres orto. En calidad de metales se emplean de preferencia titanio, circonio, vanadio, cromo, hierro, etc., de manera que como componentes del sistema catalizador entran particularmente en consideración el tetraetil-
 10. ester del ácido titánico, el tetrapropilester del ácido titánico, el tetrabutilester del ácido titánico, el dimetildietilester del ácido titánico, el dimetildipropilester del ácido titánico, así como también alquil-orto-circonatos, tri-
 15. etilester del ácido vanádico, cromo (III)etilato y ferri (III)etilato. A las combinaciones de aluminio de la fórmula $Al(R)_3$, en la cual R significa hidrógeno, un resto alquilo o un resto aralquilo pertenecen el hidruro de aluminio, el trietilo de aluminio, el tripropilo de aluminio, el tributilo de aluminio, el tripentilo de aluminio, el dietilpropilo
 20.
 25.
 30.

245639²⁸ NO



- de aluminio, el dietilbutilo de aluminio, etc., y además el dietilhidruro de aluminio, el monoetilhidruro de aluminio, el monopropilhidruro de aluminio, y el monobutilhidruro de aluminio, así como tri-(2-fenil-etilo) de aluminio, tri-(2-fenil-propilo de aluminio, tri-(2-fenil-butilo) de aluminio, tri-(2,2-difenil-etilo) de aluminio y las correspondientes combinaciones propílicas y butílicas, y por último también los aralquilo de aluminio de los cuales 1 o 2 restos aralquilo están substituidos por hidrógeno. Es ventajosa la concentración de los esteres inorgánicos entre 10 y 100 m mol/kg de diluente. Las combinaciones orgánicas de aluminio se emplean en cantidad molar de 1 a 15, referida a los esteres inorgánicos. Los sistemas catalizadores preparados de este modo son solubles en los diluentes empleados en la polimerización y, a diferencia de los sistemas catalizadores conocidos, aun después de varias horas de envejecimiento no dan precipitados que no puedan ser retenidos por los filtros ordinarios.
- En calidad de materias inertes sólidas finamente divididas con superficie activa resultan aptos óxidos como el de magnesio, el de aluminio y el de titano, tambien silicatos, carbón activo, colorantes pigmentarios, como el negro de humo, rojo de óxido férrico, pardo de óxido férrico, amarillo de cromo, anaranjado de cromo, y colorantes de sulfuro cáamico y en grado especial polimerizados finamente divididos, como por ejemplo el propio polietileno de baja presión. Las materias inertes sólidas finamente divididas con superficie activa se emplean en cantidades de 1 a 5 gramos por kilo de diluente. Por lo general, con cada parte en peso de diluente pueden polimerizarse hasta 0,25 partes en
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



245639

peso de olefinas.

- La polimerización de las olefinas para convertirlas en poliolefinas de baja presión se efectúa de manera conocida (Véase la revista "Angewandte Chemie" 67, 1955, pág. 541 a 547). Se obtienen poliolefinas de baja presión con un peso molecular entre 30000 y 100000 aproximadamente, que se trabajan de la manera conocida a continuación de la polimerización, por ejemplo descomponiendo con alcoholes el catalizador que queda aun adherido a la poliolefina de baja presión después de retirar la solución catalizadora y eliminándolo luego con disolventes y por último con agua, si a mano viene con intercalación de un tratamiento con ácidos diluidos o materias formadoras de complejos. De este modo se obtienen las poliolefinas de baja presión con extraordinaria pureza y absolutamente exentas de cloro.
- 5.
- 10.
- 15.

- La polimerización con sistemas catalizadores solubles reporta además la ventaja de que puede separarse del polimerizado, por filtración, la mayor parte del sistema catalizador. sin descomposición previa, y emplearse para ulteriores polimerizaciones. Si en calidad de materias con superficie activa se agregan colorantes pigmentarios, éstos sirven al mismo tiempo para teñir la poliolefina de baja presión que se obtiene. Así se ahorra una operación especial para la coloración.
- 20.

- Ejemplo 1º.- Se polimerizan, a una temperatura de 50 grados y presión normal, 25 partes en peso de etileno en 300 partes en peso de isopropilciclohexano, en presencia de 6 partes en peso de tetrabutilester titánico, 10.6 partes en peso de trietilo de aluminio y una parte en peso de óxido de aluminio. Terminada la polimerización, se descompone el
- 25.
- 30.



catalizador con 60 partes en peso de isopropanol, se aspira el polietileno y se le lava con 10 partes en peso de ácido oxálico en 300 partes en peso de agua a 80-90 grados. Se obtiene un polietileno de baja presión con un peso molecular de 40000.

5.

Ejemplo 2^a.- Se polimerizan a temperatura de 50 grados y presión de 10 atmósferas 34 partes en peso de etileno en 300 partes de isopropilciclohexano, después de agregar 3,5 partes en peso de tetrabutilester de titanio, 9,4 partes en peso de trietilo de aluminio y 0,5 partes en peso de negro de humo.

10.

En la suspensión de polietileno que se obtiene se descompone el catalizador con 60 partes en peso de isopropanol, se aspira el polietileno y se lava con isopropanol. Se obtiene un polietileno de baja presión pigmentado en negro, con un peso molecular de 80000.

15.

Ejemplo 3^a.- A temperatura de 60 grados y presión normal, se polimerizan 23 partes en peso de etileno en 300 partes en peso de isopropilciclohexano, en presencia de 4,5 partes en peso de tetrabutilester de titanio, 7,8 partes en peso de trietilo de aluminio y 0,5 partes en peso de polietileno. Terminada la polimerización se descompone el catalizador con 20 partes en peso de etilenglicol, se aspira luego el polietileno y se le lava con isopropanol. Se obtiene un polietileno con un peso molecular de 65000 y un contenido de cenizas de 0.01%.

20.

25.

Ejemplo 4^a.- A temperatura de 60 grados y presión de 10 atmósferas se polimerizan 30 partes en peso de etileno en 250 partes en peso de ciclohexano, después de añadir 2 partes en peso de tetraetilester de titanio, 2,5 partes en peso de dietilhidruro de aluminio y 0,3 partes en peso de rojo de

30.

245639^{28 NOV}



óxido férrico. Se aspira el polietileno de la suspensión obtenida. El filtrado, que contiene el catalizador inalterado, (98-99% de la cantidad de catalizador empleada), puede servir para otras polimerizaciones. El polietileno separado en la filtración se lava con 60 partes en peso de butanol de 80 grados. Se obtiene un polietileno de baja presión pigmentado en rojo, con peso molecular de 60000.

- 5.
- Ejemplo 5^a.— Se polimerizan, a temperatura de 60 grados y presión de 5 atmósferas, 20 partes en peso de etileno en 250 partes en peso de hexano, después de agregar 2,4 partes en peso de tetraetilester de circonio, 5 partes en peso de triisobutilo de aluminio y 0,2 partes en peso de sulfuro cádmico. De la suspensión obtenida se aspira el polietileno y se trata este lavándolo con metanol a 60 grados. Se obtiene un polietileno de baja presión pigmentado en amarillo, con un peso molecular de 90000.
- 10.
- 15.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

- 20.
- 1.— Procedimiento para fabricar poliolefinas de baja presión, por polimerización de alfa-olefinas a presiones bajas en presencia de catalizadores mixtos organometálicos, caracterizado por el hecho de emplear sistemas catalizadores, solubles en hidrocarburos, a base de esteres de ácidos de los metales de los grupos secundarios IV a VIII del Sistema Periódico, incluidos el torio y el uranio, de una parte, y combi-
- 25.

245639 8 NOV



naciones de aluminio de la fórmula Al(R)₃, en la cual R significa hidrógeno, un resto alquilo o un resto aralquilo, de otra parte, en presencia de materias inertes sólidas finamente divididas y con superficie activa.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de emplear en calidad de sistema catalizador soluble una mezcla de un tetraalquilester titánico y un trialquilo aluminico.

10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación, 1, caracterizado por el hecho de emplear en calidad de materias inertes sólidas finamente divididas y con superficie activa polietileno de baja presión.

15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de emplear en calidad de materias inertes sólidas finamente divididas y con superficie activa colorantes pigmentarios.

5.- Procedimiento para fabricar poliolefinas de baja presión.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 28 de Noviembre de 1958.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

JOSE ISERNA GARCIA
P. P.