

Nº 1959

Expediente núm. _____



246914

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

246914

CERTIFICADO DE ADICION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

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

por:

«PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIETILENO» "Mejoras in-
troducidas", en el objeto de la patente principal núm. 246.796.

presentada - - - - - del 27 Enero de 1959 por

«PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIETILENO»

Nº 577

Agente Sr. Don Jaime Isern Miralles.



29 EN

C E R T I F I C A D O

D E
A D I C I O N

246914

por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 246.796 ", por "Procedimiento para la preparación de polietileno", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en Marl (Kreis Recklinghausen),- Alemania.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente solicitud de Certificado de Adición se refiere a mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal N° 246.796 , por "Procedimiento para la preparación de polietileno".

5. En la citada Patente Principal se reivindica un procedimiento para la preparación de etileno mediante polimerización a baja presión con ayuda de catalizadores mixtos a base de ésteres halógeno-orto-titánicos y compuestos organometálicos del aluminio, convenientemente en presencia de diluentes inertes.
10. Se ha encontrado que se puede desarrollar ulteriormente el procedimiento para la preparación de polietileno mediante polimerización a baja presión con ayuda de catalizadores mixtos a base de ésteres halógeno-orto-titánicos y compuestos organometálicos del aluminio, convenientemente en presencia de diluentes inertes, según la referida patente principal, venta-
- 15.

246914

29 E



- josamente si se utiliza en lugar de los propios ésteres halógeno-orto-titánicos, los productos de transposición brutos que contienen ésteres halógeno-orto-titánicos, de tetrahalogenuro de titanio, con compuestos orgánicos que contienen una o dos veces la cantidad molar en grupos hidroxilo. Como tetrahalogenuro de titanio entra en consideración en primera línea el tetracloruro de titanio, si bien resultan también adecuados el tetrafluoruro de titanio, el tetrayoduro de titanio y, particularmente, el tetrabromuro de titanio. Como compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo se prestan particularmente los alcoholes alifáticos inferiores, como el alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol iso-propílico, alcohol n- e isobutílico, alcohol alfa-etil-hexílico, alcoholes alifáticos-aromáticos, además, como alcohol bencílico, también además alcoholes cicloalifáticos, como alcohol ciclo-hexílico, así como fenoles, como fenol, cresol, etc. Se hace reaccionar estos compuestos que contienen grupos hidroxilo con tetracloruro de titanio en una o dos veces la cantidad molar, convenientemente en presencia de un diluyente inerte. Como diluyentes inertes son adecuados los hidrocarburos conocidos, utilizados en la polimerización a baja presión, figurando por lo tanto en primera línea hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, como por ejemplo butano, hexano, ciclohexano, isopropilciclohexano, benceno, tolueno, así como mezclas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, o alifáticos, o aromáticos. Además entran también en cuenta hidrocarburos halogenados, como por ejemplo tetracloruro de carbono, o clorobenceno. En general se seleccionará para la transposición de tetracloruro de titanio con los compuestos que contienen grupos hidroxilo aquellos diluyentes que asimismo se desee utilizar entonces en
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- la polimerización a baja presión. La temperatura de transposición puede estar situada entre -20 y $+200^{\circ}$, convenientemente entre 20 y 100° . En general se hace reaccionar los compuestos que contienen grupos hidroxilo durante $0,1$ a 5 horas, pudiendo entonces estar seguro de que han quedado transpuestos por su parte preponderante. El ácido clorhídrico que se origina en la transposición es eliminado, convenientemente con ayuda de una corriente de gas inerte conducida a través de la mezcla de transposición lo mas completamente posible. Si se utiliza por mol de tetracloruro de titanio un mol de los compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo, entonces la mezcla de transposición aun solo presenta tan reducidas cantidades de tetracloruro de titanio no alterado que las propiedades de los polimerizados en relación con las obtenidos según la patente principal no son perjudicadas. Con empleo de menos que un mol de los compuestos que contienen grupos hidroxilo, no obstante, queda invariado tanto tetracloruro de titanio que los polietilenos obtenidos en la polimerización ya no presentan propiedades superiores. Una cantidad de compuestos orgánicos que contiene mas que dos moles de los grupos hidroxilo por mol de tetracloruro de titanio no es recomendable, puesto que entonces los compuestos que contienen grupos hidroxilo, aun existentes después de la transposición, que destruyen los compuestos organometálicos del aluminio, tendrían que ser eliminados en una fase operatoria adicional.
5. Puede ser ventajoso preparar los catalizadores mixtos de modo que se hace reaccionar con los productos de transposición de tetrahalogenuro de titanio, convenientemente diluidos en los diluentes inertes usuales en la polimerización a baja presión que contienen éster halógeno-orto-titánico bruto diluido, con
10. compuestos orgánicos que contienen una o dos veces la cantidad
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

246914 29



5. molar en grupos hidroxilo, a temperaturas entre -20 y 200° , convenientemente entre 20 y 150° , 0.1 a 10 veces, preferentemente $0,5$ a 5 veces la cantidad molar en compuestos organometálicos del aluminio, separando el precipitado que se forma al efecto, lavando con un diluyente, suspendiendo nuevamente en un diluyente y mezclando entonces con $0,01$ a 10 veces, convenientemente $0,05$ a 1 vez la cantidad molar en compuestos organometálicos del aluminio. Esta renovada adición del compuesto organometálico del aluminio tiene lugar, ventajosamente, en presencia de etileno. El
10. contenido en substancia sólida de las suspensiones de catalizador mixto así obtenidas ha de ser de 0.1 a 25% , aproximadamente, convenientemente poco más o menos de un $0,5$ a un 5% , referido al diluyente. Con esta modalidad operatoria se puede eliminar los productos secundarios que se originan durante la reducción de los
15. ésteres halógeno-orto-titánicos que estorban la polimerización, así como gravan la elaboración ulterior de los polimerizados, por ejemplo dicloruro de monoalquilaluminio y cloruro de aluminio, obteniendo por esta razón catalizadores mixtos particularmente eficaces y lucrativos.
20. Los productos de transposición brutos que contienen ésteres halógeno-orto-titánicos de tetrahalogenuros de titanio con compuestos orgánicos que contienen una o dos veces la cantidad molar de grupos hidroxilo, son utilizados en la polimerización bajo las mismas condiciones que se describieron para los propios ésteres halógeno-orto-titánicos en la patente principal. Se obtiene en la polimerización a baja presión de etileno polietilenos
25. con las mismas buenas propiedades.

EJEMPLO 12.— En un recipiente reaccional equipado con un agitador se adiciona a una solución de $4,3$ partes de tetracloruro de titanio en 1000 partes de isopropilciclohexano 2 partes de al-

30.

24691429 EN



- cohol isopropílico como solución 1-molar en isopropilciclohexano, agitando durante una hora. Se añaden entonces 5,4 partes de monocloruro de dietilaluminio (correspondiente a una proporción de Ti : alcohol : Al = 1 : 1,5 : 2) como solución 1-molar en iso propilciclohexano, con introducción de etileno. Al cabo de 1/4 de hora se calienta a 50°, después de lo cual se inicia viva polimerización. Tan pronto como la solución ya no es agitable, en virtud de polietileno segregado, se interrumpe la polimerización por adición de 200 partes de butanol. Después de absorción y cocción en metanol del polietileno separado por filtración, renovada filtración y secado al vacío, se obtienen 165 partes de un polimerizado de viscosidad reducida de 1,67 que da placas comprimidas con las propiedades siguientes; resiliencia 10,4 cm kg./cm²; resistencia al desgarró 318 kg./cm²; alargamiento de rotura 737%; resistencia a la fluencia 261 kg./cm²; alargamiento de fluencia 20%.

Después de análisis IR el polimerizado contiene por 1000 átomos de C 0,01 enlaces dobles en posición central, 0,06 enlaces dobles de vinilo en posición final y 0,04 de vinilideno, y 6 grupos metilo.

- EJEMPLO 2º.— En un recipiente reaccional equipado con un agitador se adiciona a una solución de 5 partes de tetracloruro de titanio en 1000 partes de isopropilciclohexano, 2,9 partes de iso-butanol como solución molar (1-molar) en isopropilciclohexano, agitando durante una hora. Bajo introducción de etileno son entonces añadidas 4,75 partes de monocloruro de dietilaluminio como solución 1-molar en isopropilciclohexano (correspondiente a una proporción Ti : alcohol : Al = 1 : 1,5 : 1,5), se calienta a 60° y se mantiene constante la temperatura en el transcurso ulterior mediante enfriamiento exterior. Se

2469 149



- inicia viva polimerización que es interrumpida por adición de 200 partes de butanol, después de que se haya formado una mezcla ya no agitable. Después de la elaboración ulterior, como se describe en el Ejemplo 12, se obtienen 160 partes de polimerizado de viscosidad reducida de 1,8 que da placas comprimidas con las propiedades siguientes: resiliencia cm kg./cm^2 15,4; resistencia al desgarro 323 kg./cm^2 ; alargamiento a la rotura 859%; resistencia a la fluencia 244 kg./cm^2 ; alargamiento de fluencia 20%.
- 5.
10. Después de análisis IR el polimerizado contiene por 1000 átomos de C menos de 0,02 enlaces dobles en posición central, 0,15 enlaces dobles de vinilo en posición final y 0,04 de vinilideno, y 3 grupos metilo.
- EJEMPLO 32.— En un recipiente reaccional equipado con un
15. agitador se adiciona a una solución de 4,3 partes de tetracloruro de titanio en 1000 partes de isopropilciclohexano, 2,5 partes de alcohol iso-butílico como solución 1-molar en iso propilciclohexano, agitando durante una hora. Se añaden entonces, con introducción de etileno, 7 partes de sesquicloruro de etilaluminio
20. (correspondiente a una proporción Ti : alcohol : Al = 1 : 1,5 : 2,5) llevando la temperatura a 50° que es mantenida. Se inicia viva polimerización. Después de que la suspensión haya quedado ya no suficientemente agitable es interrumpida la polimerización por adición de 200 partes de alcohol butílico y el polimerizado es ulteriormente elaborado como se describe en el
25. Ejemplo 12. Se obtienen 150 partes de un polimerizado que da placas comprimidas con las propiedades siguientes: resiliencia $7,6 \text{ cm kg./cm}^2$; resistencia al desgarro 329 kg./cm^2 ; alargamiento de rotura 958%; resistencia a la fluencia 255 kg./cm^2 ; alargamiento de fluencia 18%.
- 30.



24691429

Después de análisis IR el polimerizado contiene por 1000 átomos de C 0,09 enlaces dobles en posición central, 0,29 enlaces dobles de vinilo en posición final y 0,11 de vinilideno, y 1,2 grupos metilo.

5. EJEMPLO 4º.— En un recipiente reaccional equipado con un agitador se adiciona a una solución de 4,3 partes de tetracloruro de titanio en 100 partes de isopropilciclohexano, 3,3 partes de alcohol iso-butílico como solución 1-molar en isopropilciclohexano (correspondiente a una proporción Ti : alcohol : Al = 1 : 2 : 3) a 80º. Después de una agitación durante 1/2 hora a 80º se aspira el precipitado bajo exclusión de aire y humedad, suspendiéndolo otra vez en isopropilciclohexano, después de lo cual es otra vez aspirado. El precipitado es suspendido en 1000 partes de isopropilciclohexano y se introduce etileno. Entonces se añaden 0,3 partes de sesquicloruro de etilaluminio como solución 1-molar en isopropilciclohexano, después de lo cual se inicia una viva polimerización. La temperatura es mantenida a 60º mediante enfriamiento exterior. Al cabo de 3/4 de hora se han formado 100 partes de polimerizado que son aisladas del modo descrito en el Ejemplo 1º. El polietileno obtenido presenta una viscosidad reducida de 2,0 (determinada en solución de p-xileno al 0,1% a 110º) y de placas comprimidas con las propiedades siguientes: resiliencia 17.2 cm kg./cm²; resistencia al desgarro 334 (306) kg./cm²; alargamiento de rotura 830 (773)%; resistencia a la fluencia 239 (240) kg./cm²; alargamiento de fluencia 17 (18)%.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los valores que figuran entre paréntesis son obtenidos después de un envejecimiento durante 7 días a 100º.

30. EJEMPLO 5º.— En un recipiente reaccional equipado con un agitador son adicionadas a una solución de 4,3 partes de tetra-

24691429 EN



5. cloruro de titanio en 100 partes de isopropilciclohexano, 3,3 partes de iso-butanol como solución 1-molar en isopropilciclohexano y agitadas durante una hora a 80°. Entonces se añaden 8,4 partes de sesquicloruro de etilaluminio como solución 1-molar (correspondiente a una proporción de Ti : alcohol : Al. = 1 : 2 : 3). Después de agitación durante una hora a 80° el precipitado es aspirado con exclusión de aire y humedad y suspendido en isopropilciclohexano y aspirado otra vez. El precipitado es suspendido en 1000 partes de isopropilciclohexano y se introduce a 80° etileno. Entonces se agregan 0,3 partes de hidruro de diisobutilaluminio como solución 1-molar en isopropilciclohexano, después de lo cual se inicia una viva polimerización. Por enfriamiento exterior se mantiene la temperatura a 50°. Después de 3/4 de hora se han originado 110 partes de polimerizado, que se aíslan del modo descrito en el Ejemplo 1°. El polietileno obtenido presenta una viscosidad reducida de 1,95 y da placas de compresión con las propiedades siguientes: resiliencia 37,4 cm kg./cm²; resistencia al desgarro 374 kg./cm²; alargamiento de rotura 83%; resistencia a la fluencia 236 kg./cm²; alargamiento de fluencia 17%.
- 10.
- 15.
- 20.

N O T A

- Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente adicional alemana Nº C 16 812 IVb/39c, depositada el 9 de Mayo de 1958, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:
- 25.

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Prin-

246914²⁹ENE



5. cipal Nº 246.796 por "Procedimiento para la preparación de polietileno", realizándose esta preparación mediante polimerización a baja presión con ayuda de catalizadores mixtos a base de ésteres halógeno-orto-titánicos y compuestos organometálicos del aluminio, convenientemente en presencia de diluentes inertes, conforme se reivindicó en la referida Patente Principal, caracterizadas porque en lugar de los propios ésteres halógeno-orto-titánicos se utilizan los productos brutos de transposición que contienen ésteres halógeno-orto-titánicos de tetrahalogenuro de titanio con una o dos veces la cantidad molar en compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo.

10. 2.- Mejoras, para la preparación de polietileno mediante polimerización a baja presión con ayuda de catalizadores mixtos del aluminio, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se hace reaccionar productos de transposición de tetrahalogenuro de titanio que contienen ésteres halógeno-orto-titánicos brutos ventajosamente diluidos con los diluentes inertes usuales en la polimerización a baja presión, con una o dos veces la cantidad molar en compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo, 0,1 a 10 veces la cantidad molar de compuestos organometálicos del aluminio, y porque se separan los precipitados que se forman al efecto, suspendiendo nuevamente en un diluyente inerte y utilizando mezclas de esta suspensión con compuestos organometálicos del aluminio como catalizadores mixtos.

15. 20. 25. 3.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 246.796 por "Procedimiento para la preparación de polietileno".

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

Madrid, a 29 de Enero de 1959.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

JAMES ISERN MIRALLAS
P. P.