

281 077

P.- 23.484

VGf 1113 Sp.

281 077



21 NOV 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 26 de Septiembre de 1962, con el nº 281.077

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años:

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G., entidad
alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-
Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGULACION DEL PESO MOLECULAR
EN LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS"

Es sabido polimerizar olefinas con ayuda de determi-
nados catalizadores, en medios de dispersión orgánicos y,
preferentemente, alifáticos. Para la fabricación de polio-
lefinas lineales son especialmente adecuados los llamados
catalizadores estereoespecíficos, que consisten en mez-
clas de sales metálicas y compuestos organo metálicos. De
aquí que las mezclas de tricloruro de titanio y trialcohi-
los de aluminio hayan ganado la mayor importancia. Las po-
liolefinas preparadas mediante el empleo de estas mezclas
catalizadores, tienen un peso molecular muy elevado y se



caracterizan por una gran proporción de moléculas de polí-
mero isotácticas. Estos polimerizados isotácticos no son
solubles en los medios de extracción utilizados para la -
purificación, por ejemplo heptano, en contraposición a --
5 los polimerizados amorfos y a las porciones de bajo peso
molecular contenidas asimismo en el polimerizado resultan
te. Aunque las propiedades de las poliolefinas isotácti--
cas son muy convenientes para la elaboración posterior, -
por ejemplo, en fibras o películas, aparecen considera--
10 bles dificultades debido al elevado peso molecular y a la
viscosidad en fusión correspondientemente elevada, en la
elaboración de las poliolefinas lineales.

Estos problemas son conocidos ya desde antes, y se
han propuesto diversas soluciones que se encaminan a pre-
15 parar o tratar poliolefinas de tal clase que puedan ser -
elaboradas también en aparatos de hilado en fusión conoci-
dos.

Así, según un procedimiento conocido, debe realizar
se una degradación térmica antes de entrar en el aparato
20 de fusión o ya dentro de él. Estos procedimientos de tra-
bajo exigen una fase de trabajo adicional. Además, un tra-
tamiento térmico, mediante el cual se ocasionará una de--
gradación de la molécula de polímero, conduce también si-
multáneamente a un deterioro del producto, por ejemplo, re-
25 duciendo la estabilidad a la temperatura y la resistencia
mecánica y, evidentemente, también a un deterioro del co-
lor.

Según otro procedimiento conocido, debe conseguirse
una regulación del peso molecular o de la viscosidad del
30 polimerizado, mediante el cumplimiento de determinadas --



condiciones durante la polimerización. La polimerización debe ser realizada en presencia de hidrógeno o halogenuros de alcohol. De este modo, resultan en efecto polimerizados con una viscosidad más baja, comprobándose, no obstante, que el polimerizado contiene cantidades más elevadas de componentes susceptibles de ser extraídos y, por consiguiente, se disminuye correspondientemente el rendimiento de polimerizado isotáctico.

Otra posibilidad de preparar poliolefinas con pesos moleculares más bajos, debe consistir en realizar la polimerización en presencia de compuestos de metales del segundo subgrupo del sistema periódico, por ejemplo alcoholes de zinc, de cadmio o de mercurio, empleándose estos compuestos simultáneamente con los catalizadores estereoespecíficos conocidos arriba mencionados. Cuando se polimeriza de acuerdo con este procedimiento conocido, por ejemplo con una adición de dietil zinc, no aparece, sin embargo, la actividad enunciada, es decir, no se comprueba ninguna disminución del peso molecular ni de la viscosidad de la poliolefina, frente a los de un polimerizado preparado sin el empleo de dietil zinc. Esto se explica porque el dietil zinc monomolecular y no polar es, por lo tanto, neutro eléctricamente en el hidrocarburo inerte exento de agua utilizado en la polimerización de las olefinas. La polimerización transcurre de manera conocida en forma iónica y, en efecto, en un contacto aniónico. Es evidente que el dietil zinc no polar, no puede tomar parte en la reacción y, por consiguiente, tampoco puede tener ninguna influencia sobre las propiedades de los productos de polimerización. El empleo de alcoholes de cadmio

281077

21 NOV



o de mercurio es indiscutible, debido a que estos compuestos son demasiado caros.

5 Se ha encontrado ahora que se puede regular el peso molecular de las poliolefinas, si se realiza la polimerización de una manera conocida, empleando compuestos orgánicos de aluminio, tricloruro de titanio y dietil zinc, y se añaden compuestos que forman complejos con el dietil zinc. Los compuestos formadores de complejos adecuados son, por ejemplo, el yoduro de etilo, el éter dietílico, 10 piridina, butil litio, cloruro de aluminio o bromuro de aluminio. La cantidad añadida del formador de complejo asciende a 4-10 moles %, con relación al dietil zinc. La relación molar de dietil zinc a tricloruro de titanio, se encuentra entre 0,2:1 a 4:1 y, preferentemente, de 1:1 a 15 3:1.

Mediante el empleo adicional de estos compuestos formadores de complejos con el dietil zinc, se puede rebajar considerablemente la viscosidad de la poliolefina formada, según la cantidad de dietil zinc y de formador de complejo, 20 o según la clase de formador de complejos, por ejemplo, hasta la mitad del valor que se obtiene cuando se realiza la polimerización de la manera conocida con tricloruro de titanio, trialeohilos de aluminio y dietil zinc. Se considera como especial ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención, el que, en general, no se rebaja la proporción de polimerizado isotáctico frente a los productos 25 que se forman en la mencionada polimerización de manera conocida.

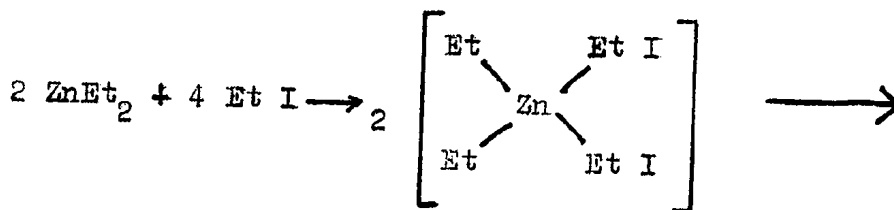
30 La actividad de los complejos de alcohol zinc que se forman, se ilustra mediante una ecuación de reacción -



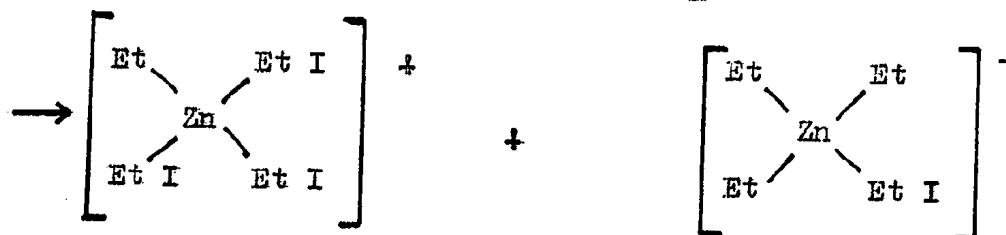
química y precisamente basándose en el ejemplo:

Diethyl zinc ($Zn Et_2$) + Ioduro de etilo ($Et I$). (Véase G. Jander y L. Fischer, Zeitschrift für Elektrochemie (1958), Página 965).

5



10



15

Según el esquema de reacción los complejos de zinc se descomponen en el catión y el anión, pudiendo estas iones intervenir en la reacción de polimerización y romper las cadenas en crecimiento.

El procedimiento de acuerdo con la invención se ilustra con detalle, mediante los siguientes ejemplos:

20

En un autoclave esmaltado provisto de medios de agitación y con una cabida útil de 150 litros, se introducen 105 litros de n-heptano, excluyendo la humedad y el oxígeno del aire. Seguidamente, se disuelve el trietil aluminio en 5 litros de n-heptano y se añade esta solución al contenido del autoclave, se calienta a 75°C y se agita durante 30 minutos. Seguidamente, en 5 litros de n-heptano se pone en suspensión tricloruro de titanio, el cual ha sido preparado por reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno a 800°C y se ha purificado mediante varios lavados con n-heptano, y se introduce en el autoclave jun

30

281077



tamente con una solución de dietil zinc y un formador de complejos en 5 litros de n-heptano.

5 Entonces, se inyecta propileno a una presión de 4 - atmósferas efectivas, mientras se agita continuamente el contenido del autoclave. Se mantiene la presión hasta que se alcanza una concentración de polimerizado del 23%. A - continuación, se trata el polimerizado de la manera co-
rriente, y se seca. El polipropileno se somete a una ex-
10 tracción con n-heptano hirviendo. El residuo de la extrac-
ción que consiste en polipropileno isotáctico, se seca. La determinación de la viscosidad del polipropileno tiene lugar según el método de

- 15
- 1) Ubbelohde, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, Leipzig 1908, Vol. I, página 340.
 - 2) Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Edición 7a, Berlin 1933, página 16.
 - 3) Wesslau H., Makromolekulare Chemie, Volumen 20 (1956) página 111.

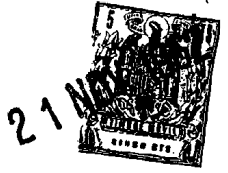
20 La medida se realiza con una solución en decalina - al 0,1%, a 135°C. Las cantidades de los componentes individuales constan en la siguiente tabla. En varios experimentos se utiliza hexano en lugar de n-heptano.

Experi- mento	TiCl ₃ mol/l (-) x10 ⁻³	Al(C ₂ H ₅) ₃ mol/l (-) x10 ⁻³	Zn(C ₂ H ₅) ₂ mol/l (-) x10 ⁻³	Formador de complejo, % molar con relación al ZnEt ₂	Extrac- to con n-hepta no	Polipropi- leno- isotac- tico, %	Viscosi- dad del polimeri- zado	Medio disol- vente para la polimeri- zación.
1	4,06	8,80	8,50	7,31 Ioduro de etilo	15,0	85,0	1,94	Heptano
2	4,06	5,49	5,40	3,74 " "	18,2	81,1	2,40	" "
3	4,06	8,80	8,50	3,85 " "	18,2	81,8	1,74	Hexano
4	3,90	7,90	7,30	7,24 " "	19,9	80,1	1,62	Heptano
5	4,06	8,80	8,50	7,31 Eter dietílico	16,8	83,2	2,02	" "
6	4,06	8,80	8,50	4,82 " "	25,0	75,0	1,99	Hexano
7	4,06	8,80	8,50	7,31 Piridina	18,7	82,3	1,84	Heptano
8	2,70	5,50	7,60	5,35 " "	15,6	84,4	1,97	" "
9	4,06	8,80	8,50	6,28 Butil - litio	21,3	78,7	2,05	Hexano
10	4,06	8,80	8,50	7,31 Cloruro de aluminio	26,7	73,3	1,76	Heptano
11	2,70	5,50	7,60	5,35 " "	24,4	75,6	1,52	" "
12	4,06	8,80	8,50	7,31 Bromuro de aluminio	26,4	73,6	1,87	Hexano
13	2,70	5,50	7,60	- - - -	24,4	75,6	1,87	Heptano
14	4,06	8,80	8,50	- - - -	19,8	80,2	4,44	" "
15	3,25	5,48	8,50	- - - -	23,1	76,9	4,45	Hexano
16	2,70	7,32	7,61	- - - -	24,2	75,8	4,77	Heptano
17	2,70	7,32	- - - -	- - - -	19,9	80,1	4,88	Hexano

(-) Con relación al medio disolvente

Los experimentos 13 a 17 son ejemplos comparativos.

281077





Los ejemplos dan a conocer claramente, la mejora --
que se puede conseguir con el procedimiento de acuerdo --
con la invención, y muestran, además, que la adición de --
dietil zinc solo, no produce ningún efecto. (Veáanse los --
ejemplos 13 a 15 y 16 ó 17).

Los pesos moleculares del polipropileno isotáctico
pueden ser sacados con ayuda de los valores de la viscosi-
dad de la tabla, a partir del diagrama que proporciona la
dependencia de la viscosidad y del peso molecular, calcu-
lado según P. Parrini (Makromol. Chem. Vol. 38 (1960) pá-
gina 27).

La presente solicitud que corresponde a la presenta-
da en la República Federal Alemana, el 31 de Octubre de --
1.961, bajo el número V21.532.IVd/39c, se acoge a los bene-
ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
dad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España por VEINTE años, son los siguien-
tes:

1.) Procedimiento para la regulación del peso mole-
cular en la polimerización de olefinas en hidrocarburos --
inertes, utilizando compuestos orgánicos de aluminio, tri-
cloruro de titanio y dietil zinc, caracterizado por que --
la polimerización se realiza en presencia de compuestos --
que forman complejos con dietil zinc.

281077

21



2.) Procedimiento según el punto 1, caracterizado -
por que la relación molar de dietil zinc a tricloruro de
titanio, está entre 0,2:1 a 4:1, empleándose de 4 a 10 mo
les de formador de complejo por cada 100 moles de dietil-
zinc.

5

3.) Un procedimiento para la regulación del peso mo
lecular en la polimerización de olefinas.

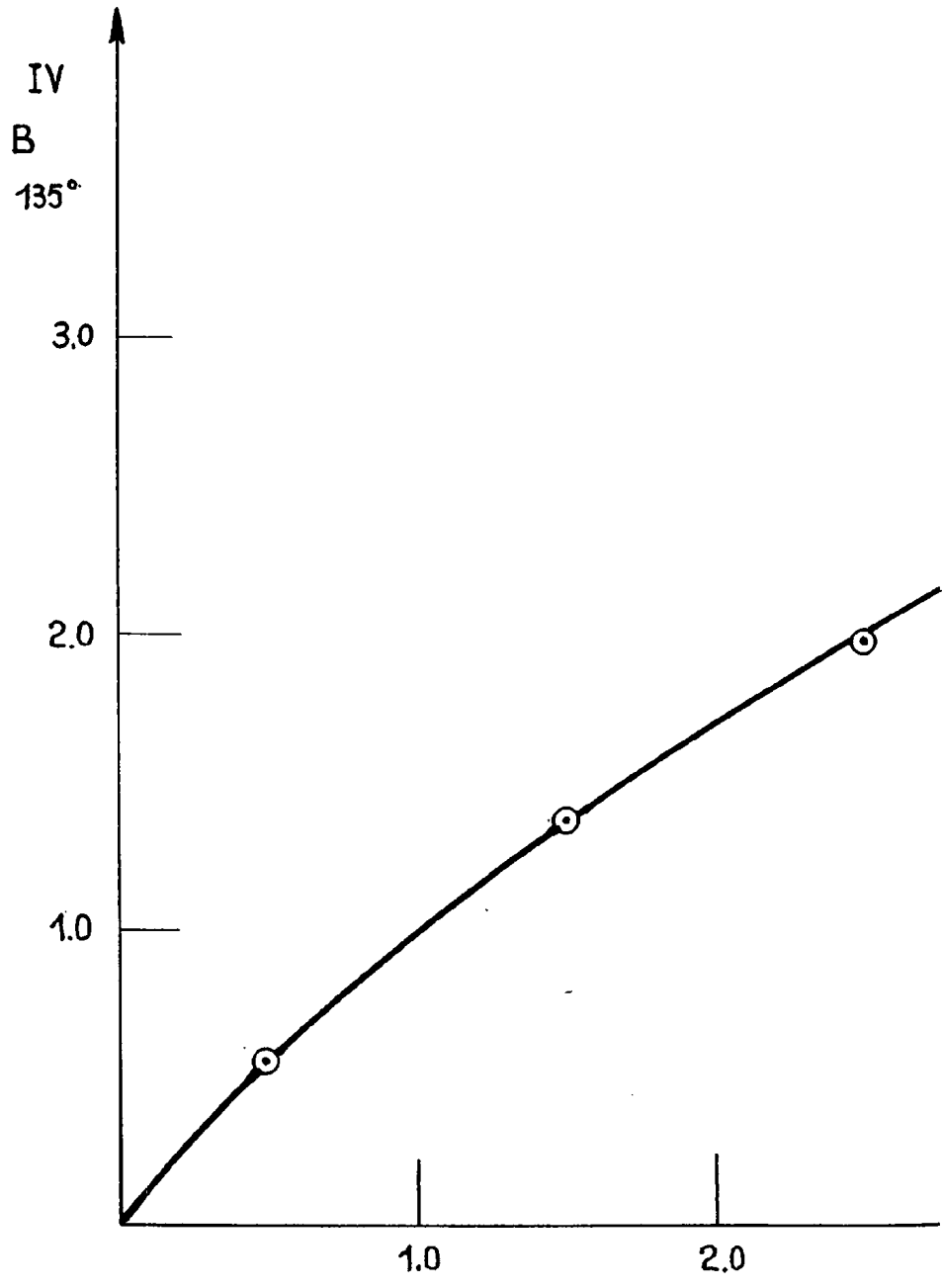
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-
de, representado en el dibujo que se acompaña y para los
fines que se han especificado.

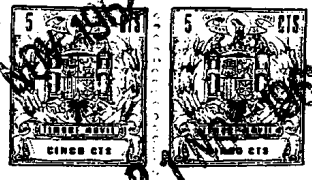
10

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máqui
na por una sola cara.

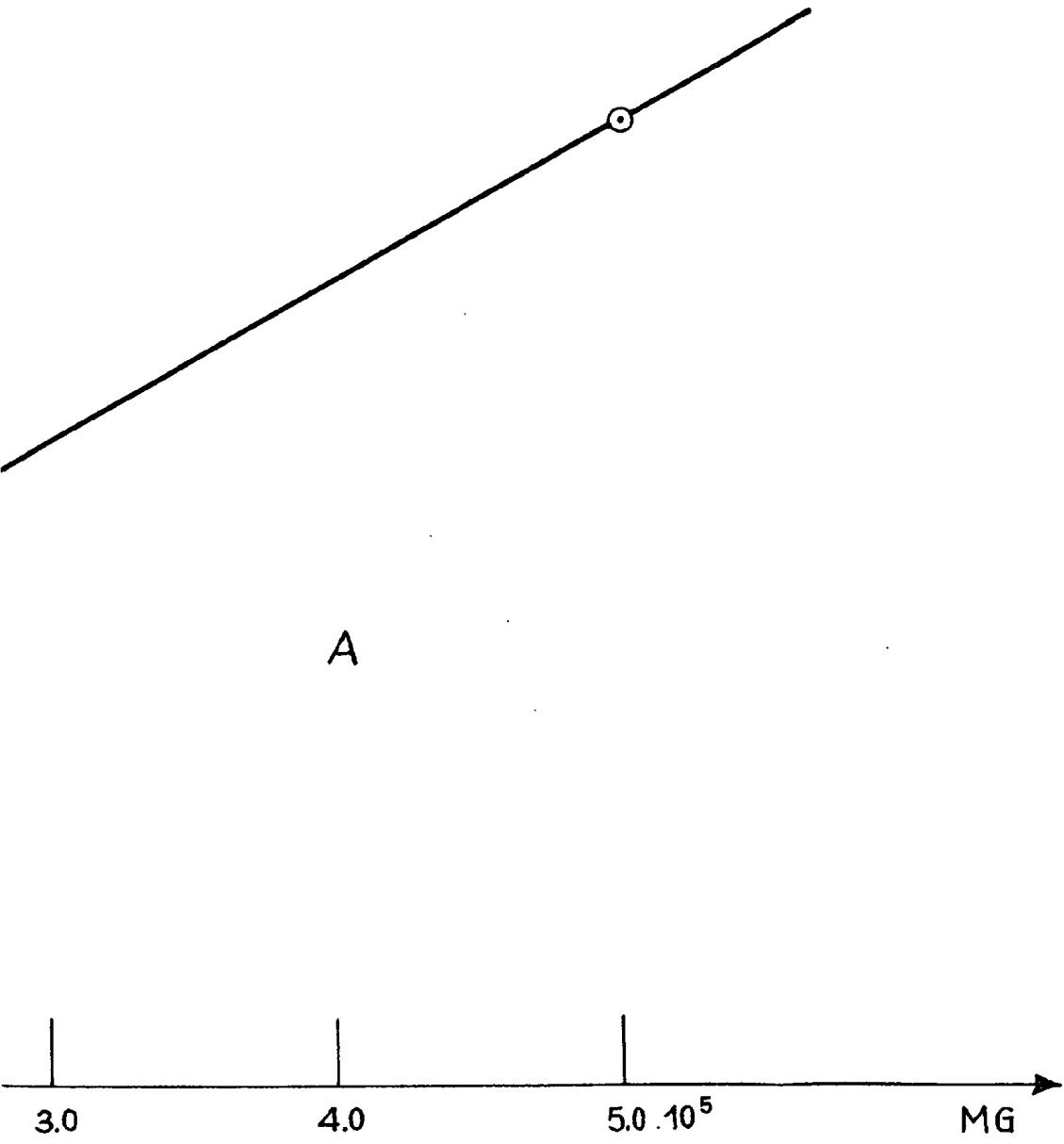
Madrid, 21 NOV. 1962

Alberto de Elzaburu
Por Poder





281077



Alberto de Eizola
Por Fines