

30 ENE 1963

VEF 1113/1 Sp

282106



282106

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 2 de Noviembre de 1962, con el No. 282.106

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de: VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AG., entidad
alemana, establecida en: Glanzstoff-Haus, Wuppertal-
Elberfeld, Alemania, por:

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

5 Es objeto de la patente española 281.077 un proce-
dimiento para la fabricación de poliolefinas con propieda-
des de elaboración mejoradas. La polimerización se reali-
za en él de manera que se forman productos con pesos mole-
culares más bajos, sin que al mismo tiempo se disminuya
el rendimiento de polimerizado isotáctico.

10 Según un procedimiento más antiguo se sabía rea-
lizar la polimerización de olefinas en presencia de tri-
cloruro de titanio, de trialcoholos de aluminio y de die-
til zinc, pudiéndose comprobar sin embargo que mediante

282106

30



la adición de dietil zinc solo no era posible influir con
trariamente sobre la polimerización para que se formasen
polimerizados con peso molecular más bajo. Por el contra-
rio, se obtiene una mejora considerable si de acuerdo con
5 el procedimiento de la patente principal, se añaden ade-
más del dietil zinc compuestos que forman complejos con
éste.

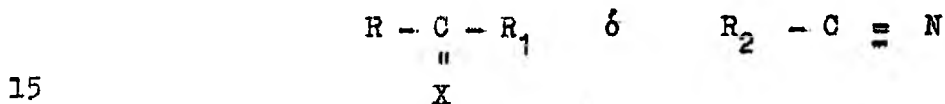
Pero aunque en este aspecto se puedan obtener ven-
tajas indiscutibles, debe considerarse como desventaja
10 que en todos los casos en que coinciden en la mezcla de
reacción dietil zinc y trialcoholes de aluminio, se com-
prueba una precipitación de zinc que conduce a una colora-
ción del polimerizado. La reducción del dietil zinc a
zinc hay que atribuirle a la reacción del dietil zinc con
15 el hidruro de alquilaluminio que está presente siempre
en los alcoholes de aluminio. La precipitación de zinc de-
pende de la pureza de los componentes utilizados y de la
temperatura de reacción, y tiene lugar después de tiempos
diversos y con velocidad diferente. Esto significa que en
20 el transcurso de la polimerización se sustrae dietil zinc
de la reacción en cantidad incontrolable. Evidentemente,
en la misma medida se reduce también la formación de los
complejos de etil zinc, que influyen en el peso molecular
de tal manera que finalmente resultan de nuevo polimeriza-
25 dos de alto peso molecular. La curva de distribución de
este tipo de poliolefinas muestra una proporción más o me-
nos grande de productos de peso molecular muy alto. Es
cierto que es teóricamente posible añadir dietil zinc du-
rante el transcurso del tiempo de polimerización total,
30 pero sin embargo no se puede controlar con qué rapidez ni



cuanto dietil zinc se reduce a zinc, de tal manera que no se puede determinar ni las cantidades necesarias ni la velocidad de adición.

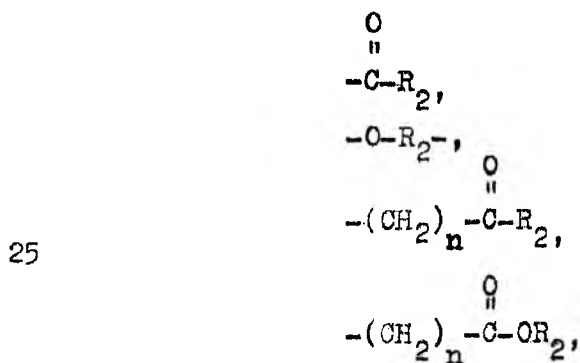
5 Prescindiendo de la coloración que provoca el zinc en el polimerizado, sólo se puede suprimir mediante tratamiento con ácidos fuertes.

10 Se ha encontrado ahora que se pueden evitar las desventajas expuestas arriba, si en la polimerización de olefinas que se realiza de acuerdo con la patente principal en hidrocarburos inertes y utilizando tricloruro de titanio, trialcoholos de aluminio, dietil zinc y compuestos que forman complejos con éstos, se añaden pequeñas cantidades de compuestos de las fórmulas generales:



en donde R significa restos alcohilo, arilo, cicloalcohilo o aralcohilo, carboxiarilo o carboxialcohilo, R_1 significa hidrógeno, restos alcohilo, arilo, cicloalcohilo, aralcohilo o uno de los grupos

20



30

n puede ser 1 ó 2; X puede ser azufre u oxígeno, R_2 significa un resto alcohilo, arilo, cicloalcohilo, aralcohilo. Especialmente ventajosos son aquellos compuestos de esta

282106



serie que se disuelven en los hidrocarburos inertes utilizados en la polimerización. Como apropiados, indicaremos en detalle:

5 Monocetonas, como acetona, metilacetona, acetofenona, benzofenona,

Dicetonas, como diacetilacetona, bencilacetona, acetilacetona, acetoniacetona,

10 Esteres de ácidos cetónicos, como éster etílico del ácido acetoacético, éster etílico del ácido tartárico destilado

Esteres de ácidos carboxílicos, como éster etílico del ácido acético, éster etílico del ácido benzoico, éster dibutílico del ácido ftálico

Nitrilos, como acetónitrilo, benzonitrilo, adipodinitrilo

15 Aldehidos, como acetaldehido, paraaldehido, benzaldehido.

La cantidad adicionada debe ascender por lo menos a 7,5 moles por ciento, con relación al trialcoholo de aluminio.

20 Convenientemente, se procede de manera que se disuelven los compuestos arriba mencionados, junto con dietil zinc y formador de complejo, en un hidrocarburo inerte y se añade continuamente esta solución a la mezcla de reacción.

25 El efecto, que ha de verse en un mantenimiento de la actividad de los complejos de alcohol zinc durante todo el transcurso de la polimerización, debe atribuirse probablemente a que los compuestos a añadir de acuerdo con la invención son capaces de reaccionar más rápidamente con el hidruro-hidrocarburo presente que el dietil zinc.

30 El procedimiento se ilustrará con detalle de acuer



282106

do con ejemplos:

Receta de trabajo general para los experimentos agrupados en la tabla:

5 En un autoclave esmaltado de agitación, con una capacidad útil de 150 litros, se introducen con exclusión de la humedad y del oxígeno del aire, 105 litros de disolvente. En 5 litros del mismo disolvente se disuelven las cantidades de trietilaluminio que se evidencian en la tabla, y se añade esta solución al contenido del autoclave, se
10 calienta a 75°C y se agita durante 30 minutos. Seguidamente, se empasta tricloruro de titanio purificado, en 5 litros de disolvente. En otra mezcla asimismo de 5 litros de disolvente se disuelve dietilzinc, formador de complejo, y el compuesto que aparece en la columna 5 de la tabla, y se introduce esta solución al mismo tiempo que la
15 suspensión de tricloruro de titanio en el autoclave.

Entonces, agitando continuamente el contenido del autoclave, se inyecta propileno bajo una presión de 4 atmósferas efectivas. La presión se mantiene hasta que se
20 alcanza una concentración de polimerizado de 23%. Seguidamente, se elabora y seca el polimerizado de una manera conocida. Se somete el polipropileno obtenido a una extracción con n-heptano en ebullición. Se seca el residuo de extracción que consiste en polipropileno isotáctico. La
25 determinación de los valores de viscosidad indicados en la columna 7, se realizó midiendo la de una solución al 0,1% en decalina, a 135°C.

Experi- mento Número	1 TiCl ₃ Mol/l ³ (-) x 10 ⁻³	2 Al(C ₂ H ₅) ₃ Mol/l ³ (-) x 10 ⁻³	3 Zn(C ₂ H ₅) ₂ Mol/l ³ (-) x 10 ⁻³	4 Formador de co- plejo, % molar con relación a Zn(C ₂ H ₅) ₂
----------------------------	--	--	--	---

1	4,06	8,80	8,50	3,85 Ioduro de et
2	3,90	7,90	7,30	7,31 Piridina
3	2,70	5,50	7,60	5,35 Piridina
4	4,06	5,49	5,40	7,31 Eter dietíli
5	4,06	8,80	8,50	4,82 Eter dietíli
6	3,25	5,48	7,61	3,74 Ioduro de et
7	3,90	7,90	7,60	7,24 Ioduro de et

Ejemplo comparativo:

8	4,06	8,80	7,30	5,35 Piridina
---	------	------	------	---------------

(-)
referido al disolvente



282106

	5	6	7	8	9
	Compuesto para impedir la separación de Zn, % molar con relación al $Al(C_2H_5)_3$	Rendimiento en polipropileno isotáctico	Viscosidad del polimerizado	Disolvente en la polimerización	Observaciones
10	7,5 Ftalato de dibutilo	81,4	1,78	Heptano	Sin separación de cinc
	7,5 Ftalato de dibutilo	81,7	1,83	Hexano	Sin separación de cinc
	15 Benzoato de etilo	84,4	1,97	Hexano	Sin separación de cinc
o	15 Para-aldehido	81,4	2,36	Heptano	Sin separación de cinc
o	15 Acetilacetona	75,0	1,99	Heptano	Sin separación de cinc
10	15 Acetona	79,6	2,34	Hexano	Sin separación de cinc
10	15 Acetilacetona	82,6	1,96	Hexano	Sin separación de cinc
	-	80,9	1,89	Hexano	fuerte separación de cinc

282106



5 Para la determinación del modo de actuar de los
compuestos descritos, se puede averiguar de manera sencilla la concentración límite, en cada caso, que todavía impide la separación de zinc al añadir dietil zinc y trietil aluminio. Para conseguir el efecto deseado se necesitan las cantidades de los compuestos individuales dadas en el siguiente resumen. La determinación tiene lugar de manera que se disuelven en 50 cm³ de n-heptano 10 milimoles de trietil aluminio. En otros 50 cm³ de n-heptano se
10 disuelven 10 milimoles de dietil zinc y el compuesto que impide la separación de zinc. Esta solución se añade a la solución de trietil aluminio y se calientan durante 24 horas a reflujo. La cantidad añadida del compuesto que impide la separación de zinc se aumenta continuamente desde
15 5 moles por ciento, con relación al trietil aluminio, hasta 2,5 moles por ciento en cada caso. Para una adición de 5 moles por ciento de éster dibutílico del ácido ftálico se comprueba por ejemplo todavía una coloración gris débil, mientras que para una cantidad añadida de
20 7,5 moles no aparece ninguna separación más de zinc. El resumen indica para un número de los compuestos adecuados como medios de adición, la cantidad mínima mediante la cual se puede evitar una separación de zinc.

282106



Medio de adición.

Cantidad mínima para la que no tiene lugar separación de zinc, % molar con relación al trietil aluminio.

	Paraldehido	15
5	Acetaldehido	15
	Benzaldehido	55
	Acetona	15
	Acetofenona	30
	Acetilacetona	15
10	Acetonilacetona	15
	Diacetilo	15
	Bencilo	15
	Ester dibutílico del ácido ftálico	7,5
	Ester etílico del ácido benzoico	15
15	Ester etílico del ácido acético	15
	Ester etílico del ácido acetoacético	7,5
	Ester etílico del ácido tartárico	15
	Benzonitrilo	15
	Acetonitrilo	15

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, el 28 de Diciembre de 1.961, bajo el número V 21.796 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

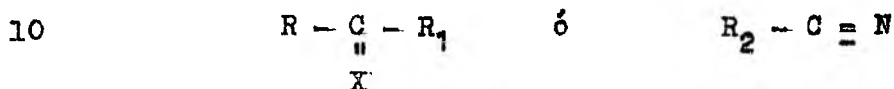
30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:



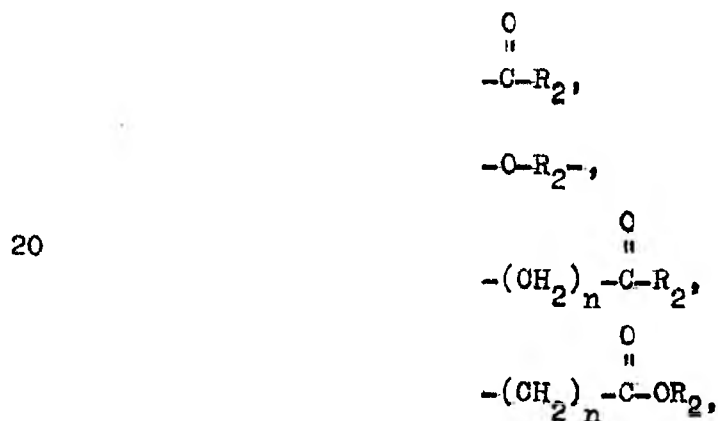
282106

tes:

1) Procedimiento para el control del peso molecular en la polimerización de olefinas en hidrocarburos inertes, utilizando compuestos orgánicos de aluminio, tricloruro de titanio y etil zinc, así como compuestos que forman complejos con el dietileno-zinc según la patente número (V 21.532 IVd/39c), caracterizado por que a la mezcla de polimerización se añaden compuestos de la fórmula general



en las cuales R significa restos alcoholilo, arilo, cicloalcoholilo o aralcoholilo, carboxiarilo o carboxialcoholilo, R₁ significa hidrógeno, restos alcoholilo, arilo, cicloalcoholilo, aralcoholilo o uno de los grupos



2) Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que la cantidad añadida de los compuestos es por lo menos de 7,5 moles por ciento, con relación al compuesto de aluminio empleado.

3) Un procedimiento para el control del peso molecular en la polimerización de olefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

282106



cede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 ENE 1963

Alberto de Elzabara
Por Poder