

452338

17 MAYO 1976
CONCEDIDA

Int. CA. COPE

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE LAS OLEFINAS TIPO α ."

MEMORIA DESCRIPTIVA

Ya se tiene conocimiento de como efectuar la polimerización de las olefinas de tipo α , con el empleo de unas combinaciones de los metales de transición del cuarto hasta el sexto grupo secundario del sistema periódico de los elementos combinaciones -
5 éstas que han sido reducidas con unas combinaciones orgánicas de aluminio con el objeto de constituir unas combinaciones de un alto peso molecular (el llamado procedimiento Ziegler).-

Gracias a la modificación del sistema del catalizador -
10 existe la posibilidad de efectuar toda una serie de variaciones - de este procedimiento, con la finalidad de producir unos polímeros que tengan unas determinadas propiedades, tanto físicas como químicas.-

Para algunas determinadas finalidades de aplicación nace falta fabricar unos polímeros pulverulentos, que han de poseer
15 muy concretos tamaños de granulación. En tal caso, la tarea técnica puede consistir en el hecho de tener que conseguir un polímero

POOR
QUALITY

con una granulaci3n especialmente fina 3 gruesa, o bien de fabri-
car unos productos que acusen una granulaci3n estrecha o bien an-
cha. Los polimeros pulverulentos finos sirven, por ejemplo para -
20 ser empleados en ciertas dispersiones o bien para la fabricaci3n,
de piezas de molde sinterizadas, mientras que los polvos de una -
granulaci3n m3s gruesa son preferidos en la transformaci3n de los
respectivos polimeros por los extrusionadores, debido al hecho de
que los productos de una granulaci3n m3s fina acusan una precaria
25 capacidad para ser echados a granel, por lo que los mismos causan
bastantes dificultades durante su entrada en el extrusionador.-

El ejercer una influencia sobre la granulometria puede
ser efectuado por los m3s diferentes m3todos. Asi, por ejemplo, -
existe la posibilidad de someter la poliolefina de una forma pul-
30 verulenta, la cual ha sido obtenida de una polimerizaci3n, a un -
tratamiento posterior que consisten en la molienda, o bien de tra-
tarla por medio de la precipitaci3n de unos disolventes org3nicos
con el objeto de obtener unos productos de unos determinados tama-
nos de granulaci3n. Estos dos procedimientos, sin embargo, son ba-
35 jo el punto de vista t3cnico, demasiado engorrosos para asegurar,
una fabricaci3n rentable de los requeridos polimeros. De este mo-
do, por ejemplo, es necesario que la referida poliolefina al ser,
realizada la modificaci3n de la granulometria de la misma por me-
dio de una molienda tenga que ser sometida a un fuerte enfriamien-
40 to con el objeto de impedir que este material tienda a aglutinarse
como consecuencia del aumento de temperatura que se produce dentro
del respectivo molino. A fin de efectuar la precipitaci3n, son im-
prescindibles varias fases de este procedimiento tales como son,-
por ejemplo, la disoluci3n en grandes cantidades de disolventes,-
45 la precipitaci3n, la filtraci3n asi como el secado del polimero -
antes de conseguir el producto deseado.-

El ejercer una influencia sobre el tamafio de la granula-
ci3n a trav3s de un tratamiento netamente quimico es posible por
la modificaci3n del sistema del catalizador. De acuerdo con el --
50 procedimiento que ha sido descrito por la patente Alemana n3. DT-GS
2.060.606, se obtiene un polvo de poliolefina de una granulaci3n,

gruesa al ser empleado un catalizador de polímeros, el cual se com
pone tanto de unos halogenuros metálicos y/o de alcóxidos metáli--
coa de los elementos del cuarto hasta el sexto grupo secundario --
55 del sistema periódico, como asimismo de unas combinaciones organo-
metálicas del silicio, las cuales contienen unos enlaces del Si-H,
habiendo sido elaborado este catalizador en la presencia del bencen
no hexaétílico o bien del benceno hexametílico.-

A través de la Patente alemana nº. DT-OS 1.926.940, ya se
60 tiene conocimiento de cómo puede ser regulado el tamaño de la gra-
nulación de un polvo de polietileno por el hecho de fabricar la com
binación de titanio trivalente, la que es empleada como un component
te del catalizador, por medio de la reacción de una combinación de
titanio tetravalente con los productos de transformación obtenidos
65 de las combinaciones polímeras de órgano-aluminio con agua o bien
con los alcoholes alifáticos.-

Estos procedimientos ya conocidos, sin embargo, no correspon
den en todos los detalles a las exigencias técnicas ni tampoco a
las de una fabricación rentable. Una gran desventaja de los métodos
70 anteriormente descritos consiste en el hecho de que los rendimien-
tos en polímeros son, en algunos casos, tan sólo muy reducidos. Co
mo añadidura ha de ser constatado, que con mucha frecuencia se ob-
tiene unos productos que poseen unas propiedades físicas bastante
insatisfactorias. Finalmente es también así que en algunos casos,-
75 la influencia sobre la granulometría, la cual puede ser obtenida -
por estos procedimientos, es solamente limitada.-

Por tal motivo, la presente invención se basa en el objet
tivo de crear un procedimiento que no solamente elimina los inconven
nientes que acusan los métodos de trabajos conocidos hasta la fecha
y que hace posible la obtención de los polímeros de forma pulveru-
80 lenta en grandes cantidades, polímeros éstos cuyas propiedades fi-
sicas también podrán satisfacer las más altas exigencias sino que
al mismo tiempo hace posible ejercer una influencia sin gran invers
sión de trabajo ni de medios sobre la granulometría y el tamaño de
85 la granulación.-

El presente invento consiste en un procedimiento para la polimerización de las olefinas de tipo α , a unas temperaturas que oscilan entre cero y 250°C, así como a unas presiones hasta 50 atmósferas con el empleo de unos catalizadores de mezcla que se compone tanto de unas combinaciones de metales de transición como asimismo de unas combinaciones orgánicas de aluminio, efectuándose en su caso regulación del peso molecular por medio del hidrógeno o bien del oxígeno. La presente invención está caracterizada por el hecho de que con el fin de realizar la reducción así como en su caso también la respectiva activación de las combinaciones de metales de transición, son empleadas unas mezclas que consisten en combinaciones orgánicas de aluminio, que contienen por lo menos una combinación polímera orgánica no saturada de aluminio así como una combinación de aluminio alquílico de la fórmula general AlR_nX_{3-n} , representado en este caso la "R" los restos de alquilo saturado y /o no saturado, de una cadena recta y/o bifurcada, con dos hasta cuatro átomos de carbono; la "X" los halógenos, mientras que la "n" representa un número entero entre 1 y 3.-

De acuerdo con el procedimiento objeto de la presente invención, existe ahora la posibilidad de fabricar tanto unos polietilenos de una molécula elevada, con unos pesos moleculares de más de 500.000, previstos para la transformación mediante prensado, como asimismo unos tipos de polietileno de una molécula baja, con unos pesos moleculares de aproximadamente 40.000, previstos para la transformación a través de la fundición inyectada.-

Como combinaciones de metales de transición se emplean ante todo las combinaciones de titanio tetravalentes como, por ejemplo, el éster del ácido titánico, así como los halogenuros de titanio, tales como son el tetracloruro de titanio y el titanio tetrabromuro. La elaboración de las no saturadas combinaciones orgánicas polímeras de aluminio, las cuales son empleadas en el procedimiento según la presente invención, se lleva a efecto por la, reacción de unas diolefinas con unos trialquilos de aluminio, con, unos hidruros de aluminio o bien con unos hidruros de aluminio y

120 litio, esta elaboración, por ejemplo, ya ha sido descrita en la Pa-
tente Alemana DT-AS 1.183.084. Resulta ser de especial conveniencia
si se emplean los productos de la transformación del triisobutilalu-
minio o bien de los hidruros del aluminodiisobutilo con unas diole-
finas como, por ejemplo, el isopreno (para la formación del alumi-
125 nio isoprenílico y el mirceno (para la formación del aluminio de --
mirceno).

Las antes citadas combinaciones orgánicas polímeras y no
saturadas del aluminio son empleadas, de acuerdo con la presente in-
vención, en la mezcla con unas combinaciones de aluminio alquílico,
130 según la fórmula general $AlR_n X_{3-n}$. Aquí, la "R" representa, con pre-
ferencia, el resto del etilo o bien del propilo; la "X" representa
ante todo el cloro o bien el bromo, mientras que la "n" indica cual-
quier número entera entre el 1 y 3. Como ejemplos para las combina-
ciones de esta clase se pueden indicar el trietilaluminio; el cloru-
135 ro, el bromuro o bien el fluoruro del dietilaluminio; el dicloruro,
o bien el dibromuro del etilaluminio; el cloruro sesquít del etilalu-
minio, el tripropilaluminio, el cloruro o bien el bromuro del dipro-
pilaluminio; el dicloruro o bien el dibromuro del propilaluminio, -
asi como el tri-isobutilaluminio.-

140 La mezcla de las antes citadas combinaciones orgánicas de
aluminio se puede llevar a efecto a la temperatura de ambiente o --
bien a una temperatura un poco superior, sin que por ello se presen-
ten productos volátiles de la reacción. La presencia de un medio di-
luyente si bien no es imprescindible, si resulta ser conveniente con
145 la finalidad de facilitar la mezcla de los componentes. Como medios
diluyentes de tipo inerte se pueden emplear al igual que estos se -
aplican en la polimerización de las olefinas de acuerdo con el refe-
rido procedimiento de Ziegler unos hidrocarburos alifáticos, cicloa-
lifáticos o bien aromáticos.-

150 La reducción de las combinaciones de los metales de tran-
sición con la mezcla de las combinaciones de tipo inerte y a unas -
temperaturas que oscilan entre los 40°C, bajo 0 y los 50°C sobre 0,
pero con preferencia entre los 10°C bajo 0 y los 20°C sobre 0. A --

155 continuación de esta reacción se realiza, en su caso, un trata-
miento térmico a una temperatura de 60 hasta 150°C, así como un
lavado en un medio diluyente inerte. La relación molécula-gramo
del aluminio con respecto al titanio puede ser variada entre 0,1 a
1 y 10 a 1; no obstante, de una forma especialmente ventajosa se
aplica una relación del aluminio al titanio de 0,5 a 1.-

160 La elaboración del sistema de catalizador que es emplea-
do en esta polimerización por medio de la activación de la combina-
ción ya reducida de los metales en transición, puede ser efectuada
con la misma mezcla que antes había sido utilizada para llevar a-
cabo la reducción de la combinación de los metales de transición,
165 mezcla ésta que se compone de las combinaciones orgánicas de alu-
minio. Sin embargo, resulta ser más conveniente si se emplea tan
sólo una combinación orgánica de aluminio que, de acuerdo con una
preferida forma de ejecución del procedimiento objeto de la presen-
te invención, consiste en una combinación orgánica polimera de alu-
170 minio, la cual no está saturada. Esta combinación orgánica de alu-
minio se emplea con preferencia en unas concentraciones de 0,1 has-
ta 5 milimol. con preferencia de 1 hasta 3 milimol por litro del me-
dio diluyente, mientras que el componente del titanio es empleado,
en unas concentraciones de 0,05 hasta 0,5 milimol por litro del me-
175 dio diluyente o bien del volumen de la reacción.-

La aplicación de la mezcla, constituida por unas combina-
ciones orgánicas de aluminio, para realizar la reducción de las com-
binaciones de los metales de transición representa una medida muy
importante con el objeto de ejercer una influencia sobre la granu-
180 lonometría de acuerdo con la presente invención.-

Se ha podido comprobar que la composición de aquella que
es empleada para obtener la reducción de las combinaciones de los
metales de transición y que se compone de, por lo menos, una com-
binación orgánica polimera no saturada de aluminio así como de, por
185 lo menos, una combinación de aluminio de alquilo según la fórmula
general $AlR_n X_{3-n}$ - podrá ser variada de una forma muy amplia con la
finalidad de conseguir ejercer la requerida influencia sobre el ta-
maño de la granulación. La parte proporcional de un componente de,

esta misma mezcla podrá oscilar entre el uno y el 99 mol por cien.-
190 Sin embargo, por regla general es así que dentro de unos determina-
dos valores para la composición de estas mezclas, se consigue un óp-
timo resultado en la determinación de los tamaños de granulación. En
la mezcla de dos combinaciones orgánicas de aluminio de la clase an-
tes mencionada, este resultado óptimo de la granulometría se obtie-
195 ne por lo general con una parte proporcional de la combinación de -
aluminio alquílico, la cual oscila entre el 1 y el 50 mol %, pero -
con preferencia entre el 5 y el 30 mol %.-

El sentido de la regulación del tamaño de granulación es,
decir, la formación de los polímeros de una granulación gruesa o --
200 bien de una granulación fina apenas sufre influencia por la composi-
ción química que acusan las respectivas combinaciones orgánicas po-
límeras no saturadas de aluminio. Muy contrario a esto, tanto la es-
tructura química como asimismo el tratamiento previo de las referi-
das combinaciones de aluminio alquílico sí que ejercen una conside-
205 rable influencia sobre el tamaño de la granulación de las poliolefi-
nas. Las combinaciones de aluminio trialquílico con unos restos de -
alquilo de cadena corta, tal como, por ejemplo, el trietilaluminio
conducen a la formación de unos polímeros de granulación fina, obte-
niéndose el resultado óptimo de la efectividad con una parte propor-
210 cional de aproximadamente el 10 mol % del trietilaluminio con res-
pecto al conjunto de la mezcla. Las combinaciones de aluminio trial-
quílico con unos restos de Alquilo de una larga cadena, tal como, -
por ejemplo, el triisobutilaluminio, ejercen una influencia sobre la
formación de los granos, influencia ésta que es, sin embargo, nota-
215 blemente más reducida. Asimismo aquellas combinaciones de aluminio
alquílico, las cuales contengan unos halógenos así como unos restos
de Alquilo de unas cadenas cortas, tal como, por ejemplo, el cloru-
ro de dietilaluminio, producen la formación de unos polímeros pulve-
rulentos de una granulación fina. En comparación con el polímero, -
220 que ha sido fabricado con un catalizador, que está compuesto por --
una pura combinación orgánica polímera de aluminio, se obtiene un -
aumento de la granulación si la referida mezcla que se compone de -
una combinación de aluminio de Alquilo con un contenido de cloro y,

225 una combinación orgánica polimera de aluminio es calentada a unas temperaturas de 50 hasta 100°C, con el objeto de ser empleada después de que se haya efectuado el enfriamiento de la misma a la temperatura de ambiente para llevar a efecto la reducción de la combinación del metal de transición.-

230 EN el procedimiento objeto de la presente invención y con el fin de conseguir la reducción de las combinaciones de los metales de transición, se emplean con gran éxito unas mezclas de aluminio isoprenilico con el aluminio trietilico o bien con el cloruro de dietilaluminio. Las mezclas de estas combinaciones, que son de unas diferentes composiciones molares, hacen posible que 235 se consiga ejercer la requerida influencia sobre el tamaño de las partículas de los polimeros.-

Al ser el contenido del aluminio trietilico de la referida mezcla de hasta aproximadamente el 10 mol %, aumenta la parte de la granulación fina, es decir, aquella parte de los polimeros de una forma pulverulenta, la cual tiene un tamaño de granulación por debajo de 60 micras; esta parte llega a representar en el caso del 10 mol % el 94 % del peso. Ahora bien, si se emplea el aluminio isoprenilico solo, se alcanza tan sólo el 10% del peso de los polimeros de forma pulverulenta con un tamaño de granulación por debajo de 60 micras. Al ser aumentada la cantidad del aluminio trietilico hasta el 50 mol %, la proporción de la granulación fina se reduce, siendo la misma, no obstante, todavía considerablemente por encima que en el caso de la aplicación del aluminio isoprenilico solo como componente para el catalizador.-

250 De acuerdo con el nuevo método de trabajo existe la posibilidad de que las olefinas de tipo "α", con dos hasta seis átomos de carbono, puedan ser polimerizadas por sí solas o bien en mezcla con otras sustancias. Como ejemplos de las mismas se indican: El etileno, propileno, el buteno-1, el penteno-1 el 3-metilbuteno-1, el 4-metilpenteno-1 así como las mezclas de etileno con 255 hasta el 10% pero con preferencia hasta el 5% del peso de las olefinas de tipo "α" con tres hasta 10 átomos de carbono.-

La polimerización de las olefinas de tipo "α" puede ser llevada a cabo dentro de una solución, de una suspensión o bien en una fase gaseosa; de una manera continua o bien intermitente; por una o --
260 bien varias fases, así como a unas temperaturas que oscilan entre los 20 y los 200°C, pero con preferencia de 60 hasta 95°C. Las presiones están por debajo de las 20 atmósferas, pero con preferen--
265 zador de acuerdo con la presente invención es especialmente gran-
de al trabajar de una forma discontinua.-

Al objeto de realizar la polimerización en una solución o bien en una suspensión, sirven aquellos diluyentes de tipo inerte, que también son empleados en el procedimiento de baja presión según Ziegler, tales como son los hidrocarburos alifáticos o bien cicloalifáticos como, por ejemplo, el butano, el pentano, hexano y el ciclhexano. Asimismo es posible utilizar los hidrocarburos de tipo aromático como el benceno y el xilol, o bien las fraccio-
270 nes de bencina o de gas-oil éste último hidrogenado después de --
275 que las mismas hayan sido desprovistas con cuidado del oxígeno, de las combinaciones de azufre así como de la humedad. Finalmente --
existe también la posibilidad de que sean empleados los hidrocarburos halogenados aromáticos o bien alifáticos.-

Los pesos moleculares de los polímeros pueden ser ajustados, de una forma que como tal ya es conocida, por medio de los agentes reguladores del peso molecular, tales como son, el hidrógeno, el alcohol y el oxígeno, con preferencia, sin embargo, se -
280 utiliza el hidrógeno para llevar a efecto el ajuste del peso mole-
285 cular. El procedimiento objeto de la presente invención, se explica con más detalle a través de los ejemplos relacionados a con-
tinuación.

Ejemplos:

En estos ejemplos se han utilizado las siguientes abreviaturas: -

290 IMPRA = Aluminio isoprenílico

MA * Aluminio de mircenio.

TEA = Aluminio trietilico

DEAC = Cloruro de dietilaluminio

DEAF = Fluoruro de dietilaluminio

295 EASC = Cloruro de etilaluminiosesquit

Ejemplo nº. 1 (Ensayo de comparación).

a) Elaboración del catalizador.

En un balón de tres tubuladuras de una capacidad de 500 mltrs.-
el cual va provisto de un acoplamiento en forma de "Y", de un embu
do de decantación, de un mecanismo de agitación así como de unos -
300 dispositivos previstos para la entrada y la salida de gas, se han -
introducido bajo una atmósfera de nitrógeno 32,4 gramos (igual a -
0,18 mol) del IPRA en la forma de una solución al 20% del peso en
bencina con una zona de ebullición de 140 hasta 160°C, el mismo ha
305 sido mezclado dentro de seis horas mediante goteo y bajo una agita
ción constante con 76 grs. (igual a 0,4 mol) de tetracloruro de ti
tanio, efectúándose a continuación una agitación posterior duran
te cuatro horas, en las que la temperatura había sido mantenida a
un nivel constante. El 97,5% del Ti^{4+} había sido reducido al Ti^{3+} .

310 b) Polimerización del etileno

Como recipiente para la polimerización había sido empleado un -
matraz de dos litros de capacidad, el cual estaba equipado con un,
rectificado plano y por el que se había dejado pasar durante apro
ximadamente una hora el nitrógeno con el objeto de eliminar el aire.
315 Antes de comenzar con la polimerización propiamente dicha, el refe
rido recipiente de reacción había sido enjuagado, de una manera --
adicional y a una temperatura de 80°C, con aproximadamente 1,5 li
tros de bencina, que conténia 1,5 mmol del IPRA por litro. Después,
de que la bencina del enjuagado había sido sustituida por 1,2 li
320 tro de bencina (con la zona de ebullición de 140 hasta 160°C), el -
recipiente había sido calentado dentro de una atmosfera de nitróge
no a 80°C, siendo añadidos bajo una agitación constante (de 600 r.
p.m.) 9 gr. (igual a 50 mmol), del IPRA en la forma de una solución
al 20% del peso en la bencina así como 28 mltrs. de la suspensión,
325 del catalizador (igual a 2,5 mmol. del Ti), la cual ha sido descri
ta bajo el punto a), seguidamente y a una presión normal, se ha in-

roducido una mezcla de cuatro partes volumétricas del etileno con una parte volumétrica del hidrógeno, la alimentación con el gas se realizaba conforme con la absorción que se producía del etileno. -
330 Después de una polimerización de cinco horas, se obtenían 160 gr.- de polietileno con un índice de fusión de 2,2 (valor i_5 , con determinación según ASTM D 1238-62T).

Detalles de los tamaños de granulación de los polímeros obtenidos:

	> 1,0	mm	0	% del peso
335	0,5 - 1,0	"	0,5	" " "
	0,25 - 0,5	"	0,5	" " "
	0,10 - 0,25	"	51,0	" " "
	0,063- 0,10	"	37,0	" " "
	< 0,063	"	11,0	" " "

340 Ejemplos 2 hasta 7

De una manera análoga al ejemplo 1 a), se han sometido a la --- transformación el TEA y unas mezclas, respectivamente que a la temperatura de ambiente habían sido compuestas por el IPRA y el TEA - con el tetracloruro de titanio, efectuándose con el cloruro de ti-
345 tanio obtenido de este modo, la polimerización del etileno, de acuerdo con las condiciones que para ello han sido descritas en el ejemplo 1). Después de ser efectuada la polimerización durante cinco - horas a una presión atmosférica normal, los rendimientos en polieti- leno eran de unos 160 hasta 200 gr. Los demás datos caracteristi---
350 cas pueden ser desprendidos de la tabla adjunta.-

Tal como podrá ser observado, con el aumento de las par--- tes proporcionales del TEA en la mezcla del IPRA con el TEA la cual ha sido empleada como el medio para efectuar la reducción la frac- ción principal, que se presenta en el análisis granulométrico de -
355 los polímeros, es desplazada hacia unos tamaños más reducidos de la granulación. Si la parte proporcional del TEA en la referida mez--- cía asciende al 50 mol por cien, o a más aún, se reduce la parte --- proporcional de la granulación fina. En este caso, el tipo de gra- nulometría se acerca a---quél tipo que se obtiene al ser realizada -
360 la reducción por un TEA puro. (Véase la tabla y el ejemplo 7). Por -

el hecho de emplear el TEA en lugar del IPRA como medio para la reducción, se obtiene, por lo tanto, una granulación más fina. De una forma sorprendente se consigue en la reducción de la combinación de metal de transición, por medio de una mezcla de las dos combinaciones de aluminio alquilico, unos polímeros que todavía son bastante más finos.-

La granulometría, sin embargo, experimenta sólo una leve influencia si la referida mezcla de las combinaciones orgánicas de aluminio no solamente es utilizada para efectuar la reducción de la combinación del metal de transición, sino que la misma también, es empleada para llevar a cabo la activación durante la polimerización (Véase la tabla y los ejemplos 3 y 4).

Ejemplos 3 hasta 11

De una forma análoga al citado ejemplo 1 a), se han transformado unas mezclas que a la temperatura de ambiente habían sido con- puestas por el IPRA y el DEAC con el tetracloruro de titanio, realizándose seguidamente con el tricloruro de titanio así obtenido - la polimerización del etileno, de acuerdo con las condiciones que, para ella han sido reseñadas en el ejemplo 1 b). Después de efectuar durante cinco horas una polimerización a una presión de atmósfera, normal, se han obtenido unos 190 hasta 210 gr. de polímeros que -- acusaban la granulometría que ha sido reflejada en la tabla adjunta.

En una confrontación de los resultados obtenidos según - los ejemplos de comparación 1 hasta 8 queda demostrado que a consecuencia del cambio del IPRA puro al DEAC puro como medio para la - reducción de la combinación de metal, de transición, se produce -- tan sólo una leve modificación en la granulometría de los polímeros de forma pulverulenta que se han fabricado a través de esta polimerización; esta ligera modificación puede ser reconocida ante todo, por el aumento de la fracción de la criba de 0,1 a 0,25 mm, aumento éste que es del 10 % del peso.-

Si en comparación con ello se aplica ahora, para efectuar la reducción de la combinación del metal de transición, una mezcla hecha del IPRA y del DEAC en una proporción molar de 90 a 10, el ca

395 talizador, que de este modo ha sido constituido, hace que en esta -
polimerización se consiga un producto más fino en su gra-nulación,-
(Véase en la tabla adjunta el ejemplo 9).-

Por la reducción del tetracloruro de titanio con una mezcla que se compone del 75 mol % del IPRA así como del 25 mol % del,
400 DEAC se obtiene un tricloruro de titanio que, a su vez, proporciona,
un polietileno cuya fracción de la criba de 0,1 a 0,25 mm. ha sido -
aumentada en comparación con aquellas fracciones que se han conse--
guido según los ejemplos 1 y 8 - al 87%, a costa de las fracciones,
más finas de la criba, por la reducción del tetracloruro con la men-
405 cionada mezcla se ha obtenido, por lo visto, un aumento de la granu-
lación de los polímeros de forma pulverulenta (Véase en la tabla ad-
junta el ejemplo 10).-

El aumento de la granulación todavía podía ser considera-
blemente incrementado por el hecho de que la mezcla del IPRA y del,
410 DEAC, la cual había sido empleada en el ejemplo 10, había sido agi-
tada durante seis horas bajo una atmósfera de nitrógeno y con la si-
multánea eliminación de la humedad, a una temperatura de 50°C, antes
de que esta mezcla había sido empleada para realizar la reducción -
del tetracloruro de titanio. El tricloruro de titanio, que de este
415 modo había sido elaborado, proporcionaba un polvo de los polímeros,
el cual tenía una fracción fundamental de 0,25 hasta 0,5 mm. (véase
en la tabla adjunta el ejemplo 11).-

Ejemplos 12 y 13

De una manera análoga al ejemplo 1 a), se ha transformado una --
420 mezcla que a la temperatura de ambiente había sido compuesta del 90
mol % del IPRA así como del 10 mol % del KASC con el tetracloruro -
de titanio, con el tricloruro de titanio así obtenido se ha llevado
a efecto, de acuerdo con las condiciones reflejadas en el ejemplo 1
b), la polimerización del etileno. Después de una polimerización du-
425 rante cinco horas y a una presión de la atmósfera normal, se han ob-
tenido 190 gr. de unos polímeros que acusaban una parte proporcio--
nal en granulación fina que era mayor que la del ejemplo de compara-
ción 1 (véase en la tabla adjunta el ejemplo 12).-

430 Unos polímeros con una granulación más gruesa que en el ejemplo de
comparación 1, fueron obtenidos a través de una polimerización que
se ha efectuado en la presencia del $TiCl_3$, para la elaboración de
este último se ha sometido con anterioridad aquella mezcla de las
combinaciones orgánicas de aluminio, la cual había sido también en-
pleada en el ejemplo 12, a un calentamiento durante seis horas a -
435 una temperatura de $50^{\circ}C$ (véase en la tabla adjunta el ejemplo 13).

Ejemplo nº. 14

De una forma análoga al referido ejemplo 1 a) se ha sometido a
la transformación una mezcla que a la temperatura de ambiente ha-
440 bia sido compuestas por el 90 mol % del IPRA así como por el 10 --
mol % del DEAF en conjunto con el tetracloruro de titanio, con el,
tricloruro de titanio de este modo obtenido, se ha llevado a efec-
to la polimerización del etileno, de acuerdo con las condiciones -
que para ello se han indicado en el ejemplo 1 b). Después de una -
polimerización durante cinco horas y a 1-a presión ambiente normal
445 se habían fabricado 216 gr. de polímeros, cuya parte proporcional,
en granulación fina de $< 0,1$ mm. era del 96,5 %. En comparación de
ello, los polímeros procedentes del ensayo nº. 1 contenían en esta
zona del tamaño de granulación tan sólo el 41,5 %.-

Ejemplos 15 y 16

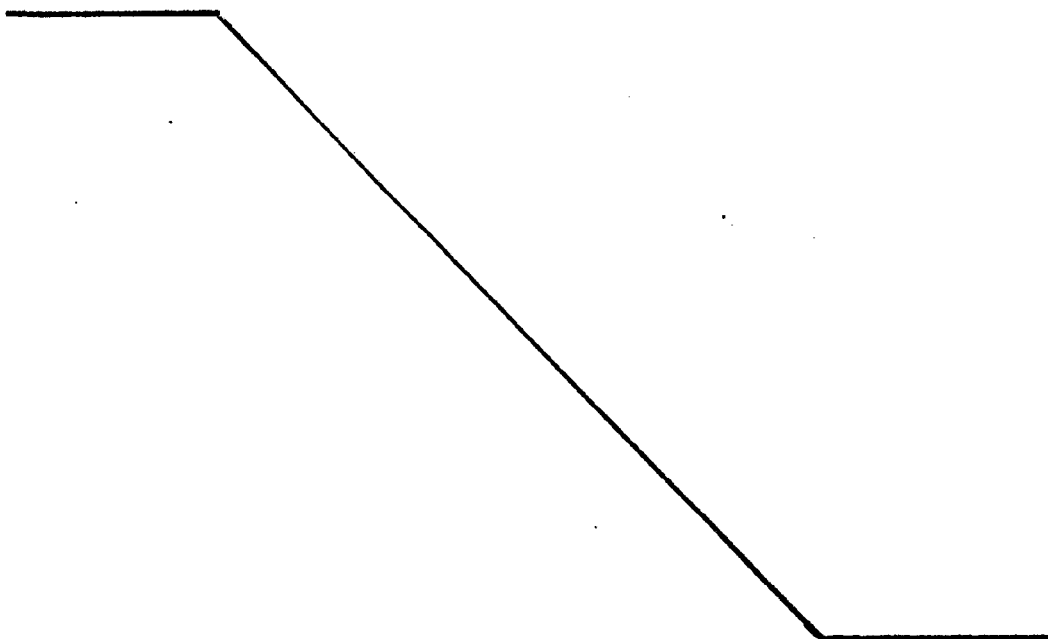
450 De una manera análoga al ejemplo 1 a) se ha sometido a la transfor-
mación una mezcla que a la temperatura de ambiente había sido com-
puesta por el MA y el DEAC en una relación molar de 90 a 10 en con-
junto con el tetracloruro de titanio, con el tricloruro de titanio
conseguido de este modo, se ha llevado a efecto la polimerización,
455 del etileno de acuerdo con las condiciones reflejadas para ello en
el ejemplo 1 b). Después de realizar durante cinco horas y a la --
presión de un ambiente normal, se han obtenido 221 gramos de poli-
meros (Véase el ejemplo nº. 16).-

460 El análisis granulométrico de estos polímeros de forma -
polverulenta ha demostrado tal como esto podrá ser desprendido de
la tabla adjunta que la parte proporcional en granulación fina ha-
bía sido reducida en favor de las fracciones de una granulación --

más gruesa (el 61,0 % en confrontación con el 77,5 %, según el --
ejemplo de comparación N^o. 15), en comparación con unos polímeros
465 cuya fabricación se llevó a efecto con el $TiCl_3$, que había sido ob-
tenido por la reducción del tetracloruro de titanio a través del -
MA puro.-

Ejemplos 21 hasta 23

Tanto los tricloruros de titanio, que habían sido empleados en
470 los ejemplos 1 y 3, como asimismo un tricloruro de titanio que ha-
bía sido elaborado de una forma análoga al ejemplo N^o. 1 por la re-
ducción del tetracloruro de titanio por medio de una mezcla compues-
ta por el 90 mol % del IPRA y el 10 mol % del DEAC, la cual había
sido agitada durante seis horas a una temperatura de 50°C fueron co-
475 locados en un depósito de agitación esmaltado, de una capacidad de
40 litros, con el objeto de llevar a efecto la polimerización con-
tinua del etileno. Con una presión interior de tres atmósferas así
como a una temperatura de polimerización de 85°C, se introducían a
la hora 1.000 litros de etileno con el contenido de un 1,3 % volu-
480 métrico de hidrógeno, siendo añadidos al mismo tiempo 0,7 hasta 1,
milimol por hora de tricloruro de titanio así como 7 hasta 10 mili-
mol por hora del IPRA. Gracias a ello se han obtenido los polímeros
que acusaban aquella granulometría que ha sido representada en la
tabla adjunta.-



T A B L A.

Ejemplo Número.	Combinaciones de aluminio alquílico que han sido empleadas para efectuar la reducción.		Relación molar de la combinación 1 con respecto a la combinación 2.	Análisis granulométrico(en % del peso.)						Valor S
	Combinación 1	Combinación 2		> 1,0 mm.	0,5-1,0 mm.	0,25,1,0 mm.	0,1-0,25 mm.	0,06-0,1 mm.	< 0,06 mm.	
1 (Comparación)	IPRA	-	100 : 0	-	0,5	0,5	21,0	37,0	11,0	7,9
2	IPRA	TEA	95 : 5	0,5	1,0	1,5	13,5	48,0	35,5	7,4
3	IPRA	TEA	90 : 10	-	0,5	0,5	1,0	4,0	94,0	7,9
4	IPRA	TEA	90 : 10 ¹⁾	0,5	0,5	1,5	5,5	27,0	65,0	8,7
5	IPRA	TEA	50 : 50	-	0,5	0,5	5,5	22,5	71,0	8,9
6	IPRA	TEA	25 : 75	-	0,5	4,5	25,0	26,5	43,5	10,5
7 (Comparación)	-	TEA	0 : 100	-	-	4,0	28,5	24,5	43,0	7,4
8 (Comparación)	-	DEAC	0 : 100	-	-	6,5	61,5	25,5	6,5	7,9
9	IPRA	DEAC	90 : 10	-	0,5	0,5	14,0	77,5	7,5	6,6
10	IPRA	DEAC	75 : 25 ²⁾	-	0,5	0,5	87,0	9,0	3,0	7,1
11	IPRA	DEAC	75 : 25	-	0,5	58,5	34,0	2,0	5,0	8,8
12	IPRA	EASC	90 : 10	0,5	0,5	0,5	34,5	28,0	36,0	7,0
13	IPRA	EASC	90 : 10 ²⁾	1,0	1,5	62,5	31,0	3,5	0,5	6,9
14	IPRA	DEAF	90 : 10	-	-	0,5	3,0	67,5	29,0	7,5
15 (Comparación)	MA	-	100 : 0	-	-	4	2,0	20,5	77,5	7,9
16	MA	DEAC	90 : 10	-	-	0,5	6,5	32,0	61,0	7,3
21 (Comparación)	IPRA	-	100 : 0	-	1,4	62,4	35,4	0,8	-	-
22	IPRA	DEAC	90 : 10	-	2,0	80,0	17,3	-	-	-
23	IPRA	TEA	90 : 10	0,1	0,6	13,1	85,2	1,0	-	-

Nota: 1. La mezcla del IPRA y del DEAC también habían sido empleadas para la polimerización, en lugar del IPRA puro.

2. La mezcla del IPRA y del DEAC, antes de ser empleada para la reducción, había sido calentada durante 6 horas a una temperatura de 50°C.

REIVINDICACIONES

485

1º.- Procedimiento para la polimerización de las olefinas tipo "α" a unas temperaturas que oscilan entre 0 y 250°C, así como a unas presiones de hasta 50 atmósferas por medio del empleo de unos catalizadores de mezcla, que se componen tanto de unas combinaciones de metales de transición como asimismo de unas combinaciones de aluminio, efectuándose en su caso la regulación del peso molecular con la aplicación del hidrógeno o bien del oxígeno, procedimiento ésta que está caracterizado por el hecho de que con el objeto de realizar la reducción así como en su caso también la respectiva activación de las combinaciones de los metales de transición, son empleadas unas mezclas que se componen de unas combinaciones orgánicas de aluminio, las cuales contienen por lo menos una combinación polimera orgánica no saturada de aluminio así como una combinación de aluminio y alquilo de la fórmula general AlR_nX_{3-n} , representando en este caso la "R" los restos de alquilo saturado y/o no saturado, de una cadena recta y/o bifurcada, con hasta cuatro átomos de carbono; la "X" representa los halógenos, mientras que la "n" indica cualquier número entero entre 1 y 3.-

490

495

500

505

2º.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que como las combinaciones polimeras orgánicas no saturadas de aluminio se emplean el aluminio isoprenílico o bien el aluminio mircenó.-

510

3º.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que como las combinaciones de aluminio alquilico son empleados el aluminio trietilico, el aluminio tri-isobutilico, el cloruro de aluminio dietilico, el fluoruro de aluminio dietilico, el dicloruro de aluminio etilico y/o el cloruro de etilaluminiosesquit.-

515

4º.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado por el hecho de que se emplea una mezcla de aluminio isoprenílico con aluminio trietilico.-

5º.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado por el hecho de que se emplea una mezcla compuesta de aluminio

isoprenílico y el cloruro del dietilaluminio.-

520 6ª.- Procedimiento; según reivindicación 5, caracterizado por el -
hecho de que la referida mezcla, antes de proceder a su utiliza-
ción como medio de reducción, es calentada a una temperatura de 50
hasta 100°C.-

525 7ª.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª hasta 6ª, caracteri-
zado por el hecho de que al objeto de realizar la activación, las -
referidas combinaciones orgánicas de aluminio son empleadas en - -
unas concentraciones de 0,1 hasta 5 mmol, mientras que las combina-
ciones de los metales de transición son empleadas en unas concen-
traciones de 0,05 milimol por litro del medio diluyente o bien del
volumen de la reacción.-

8ª.- " PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE LAS OLEFINAS TIPO a."

Consta la presente memoria descriptiva -
de dieciocho hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid, 27 NOV. 1974

M. V. DE LA TORRE
P. R.

Emilio García Arteaga