



CONCEDIDA

CERTIFICADO DE ADICION

10	ES	11	NUMERO	10	A2
		21	463.501		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			25.10.77		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	61	PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
			CO8F		

54 TITULO DE LA INVENCIÓN

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 436.796", concedida el 23 de Agosto de 1.976, por: "Procedimiento para polimerizar una alfa-olefina"

71 SOLICITANTE (S)

THE DOW CHEMICAL COMPANY (Dow CASE 17237-P)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

2030 Abbott Road, Midland, Michigan, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Donald Earl Gessell

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.260)

UNE A - 4. MOD. 3107

20 JUN 1978
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presentación de acuerdo con el contrato de memoria adjunta.
UTILÍCESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA
IPG

Esta solicitud que es Certificado de Adición a la Patente española 436.796, se refiere a un procedimiento para polimerizar α -olefinas en condiciones características de polimerización de Ziegler.

5 Cuando se envasan y transportan poliolefinas, y cuando se emplean poliolefinas para preparar productos manufacturados, es deseable que una cantidad dada de poliolefina ocupe un volumen tan pequeño como sea posible. Hasta ahora, ha sido una práctica común someter las poliolefinas a una etapa separada de densificación con el fin de
10 mejorar la densidad.

Ahora se ha encontrado que pueden prepararse directamente poliolefinas de densidad aparente elevada, polimerizando α -olefinas en condiciones características de polimerización de Ziegler empleando un catalizador preparado y utilizado como se describe en la patente Principal, en la que la concentración del magnesio en la mezcla de reacción intermedia es mayor que 0,1 y preferiblemente mayor que 0,25 molar. Ventajosamente, la concentración de
15 magnesio es desde mayor que 0,1 hasta 0,5 molar, deseablemente desde mayor que 0,1 hasta 0,4 molar, más deseablemente desde mayor que 0,25 hasta 0,4 molar y más deseablemente desde mayor que 0,25 hasta 0,3 molar. Después de la formación del producto de reacción intermedio, la mezcla puede
20 diluirse según se desee, sin disminuir la capacidad del catalizador para producir polvos de poliolefina de elevada densidad aparente.

Los polvos de poliolefina producidos de acuerdo con este invento tendrán densidades de 160 a 320 g/l y preferiblemente tendrán densidades aparentes de 208 a 288 g/l.
25
30

El invento se ilustra además por los siguientes ejemplos en los que se ve que, de acuerdo con este invento, los polvos de poliolefina de elevada densidad aparente se producen directamente por el procedimiento de polimerización cuando se emplean los catalizadores específicos.

Ejemplo 1

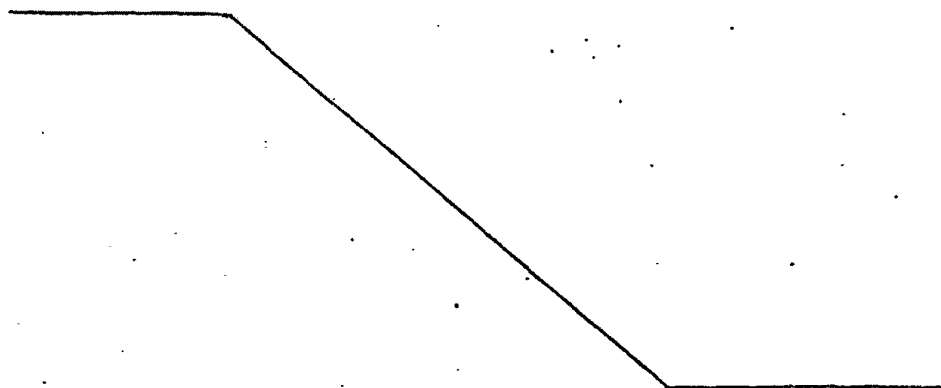
Se añadieron lentamente 265 ml de SCEA (sesquicloruro de etilaluminio) 1,47 molar en hexano a 500 ml de dibutilmagnesio 0,475 molar en una mezcla de heptano/hexano. Esta mezcla era 0,3 molar respecto al magnesio. Una parte de esta suspensión de $MgR_2/SCEA$ (3,3 ml) se mezcló con 92 ml de hexano y 5,0 ml de titanato de tetraisopropilo 0,005 molar en hexano para obtener el catalizador activo. 500 ml de hexano y 20 ml de la suspensión del catalizador se añadieron a un reactor de acero inoxidable de 1 litro agitado. El contenido del reactor se calentó a $85^{\circ}C$, el reactor se puso bajo presión hasta 1,4 kg/cm^2 manométricos, se añadió hidrógeno hasta 4,2 kg/cm^2 manométricos, y se añadió etileno para mantener una presión total en el reactor de 11,2 kg/cm^2 manométricos. Después de dos horas a $85^{\circ}C$, se filtró el contenido del reactor y el polietileno se secó a $60^{\circ}C$ a vacío durante una noche dando 112 gramos de polietileno. El polietileno tenía un índice de fusión de 4,3 y una densidad aparente de 228 g/l. La eficacia del catalizador era 802.000 gramos de polietileno/gramo de titanio.

Ejemplo 2

Se añadió lentamente sesquicloruro de etilaluminio (827 ml de 25 por ciento en peso de hexano) a 1000 ml

de solución de dibutilmagnesio 0,475 molar en una mezcla de heptano/ciclohexano proporcionando una mezcla de reacción intermedia que tenía una concentración de magnesio de 0,253. La solución de magnesio-alcoholo estaba en un matraz de dos litros y se agitó con una hélice de 3 cuchillas de 4,45 cm de diámetro. Se añadieron gota a gota 3,54 ml de titanato de tetraisopropilo.

El catalizador se diluyó con hexano y se añadió a un reactor agitado de 946 litros con camisa exterior hasta aproximadamente 2/3 del contenido de líquido total, junto con 21,7 kg de etileno/hora, 158,6 kg de hexano/hora, e hidrógeno a una velocidad tal que se mantuviera 40 por ciento en volumen de hidrógeno en la fase gaseosa. La suspensión del catalizador se añadió a una velocidad tal que se mantuviera una presión en el reactor de aproximadamente 7 kg/cm² manométricos. Se añadió agua o vapor de agua a la camisa del reactor de modo que mantuviera el contenido del reactor a 84°C. El hexano se separó por arrastre con vapor desde el efluente del reactor y el polvo de polietileno se secó. El polietileno tenía un índice de fusión de 1,6 y una densidad aparente de 240 g/l. La eficacia del catalizador era 2.090.000 gramos de polietileno/gramo de titanio.



- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 436.796, concedida el 23 de Agosto de 1976 por: "Procedimiento para polimerizar una alfa-olefina" en condiciones características de polimerización de Ziegler, en el que se emplea un catalizador como se ha descrito en la mencionada patente principal, caracterizadas porque se preparan polímeros de α -olefinas que tienen una densidad aparente elevada, empleando un catalizador

15 preparado como en la patente principal excepto que la concentración del magnesio en la mezcla de reacción intermedia es mayor que 0,1 molar.

20 2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la concentración del magnesio en la mezcla de reacción intermedia es desde mayor de 0,25 hasta 0,4 molar.

25 3ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizadas porque la α -olefina es etileno.

4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 436.796; concedida el 23 de Agosto de 1976 por: PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR UNA ALFA-OLEFINA.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

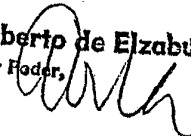
antecede y con los fines que se han especificado.

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

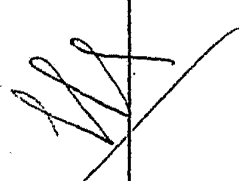
Madrid, 16. NOV. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
For Feder,



5



02117

fb.