

AÑO 1950

Expediente núm.



**245087**

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCION** 245087

## MEMORIA DESCRIPTIVA

*que se acompaña a la solicitud de*

una **PATENTE DE INVENCION** por 20 años, en España

a favor de **MONTECATINI, Società Generale**

per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad

italiana domiciliado en Milán (Italia).

calle de **Via F. Turati** núm. 18

*por:*

“PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ETILENO CON AYUDA DE CATALIZADORES ORGANO-METALICOS”,

Nº 10238

Agente Sr. **JAIMÉ ISERN MIRALLES.**

• 5



245087

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

por "PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ETILENO CON AYUDA DE CATALIZADORES ORGANO-METALICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, nº 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar etileno con ayuda de catalizadores organo-metálicos.

5. La polimerización del etileno a baja presión con ayuda de catalizadores Ziegler, o sea catalizadores formados poniendo en contacto compuestos de metales de transición con compuestos organometálicos de los grupos I, II o III de la Tabla periódica de Mendeleiev, conduce, según es sabido, a polímeros de alto peso molecular cuyas características son, generalmente, mejores
10. que las del polietileno preparado de acuerdo con los procedi-



245087

mientos de alta presión comerciales. También es sabido que, a medida que el peso molecular aumenta, tienden a mejorar las propiedades fisicoquímicas de los polímeros, mientras que al mismo tiempo se desmejora la aptitud para ser trabajados de los polímeros.

5.

A fin de obtener un polímero fácilmente trabajable, utilizando catalizadores Ziegler, es conveniente regular las condiciones de polimerización de tal manera que se obtenga un peso molecular promedio que no exceda de 200,000; los productos de peso molecular más alto son demasiado viscosos para permitir su fácil elaboración en aparatos de extrusión u otros aparatos empleados normalmente para configurar plásticos.

10.

Los polímeros más satisfactorios tienen las características promedio indicados a continuación:

15.

T A B L A 1.

Peso molecular	80,000 - 100,000
Densidad	0.950
Punto de reblandecimiento (Vicat, 1 kg)	128 - 130°C.
Punto de fluencia (kg/cm <sup>2</sup> )	230 - 250
Rigidez a la flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	9,000 - 10,000
Dureza Rockwell (escala R)	55

20.

Los polímeros de peso molecular más bajo, en particular inferior a 50,000, empiezan a presentar una fragilidad pronunciada. Las características relacionadas en la Tabla 1 son, no obstante, claramente inferiores a las de otros tipos de polietileno que pueden ser obtenidos por procedimiento de baja presión, empleando otros catalizadores y que son particularmente valiosos, esencialmente debido a que, a igualdad de peso molecular y características de trabajabilidad, presentan una re-

25.

245087<sup>5</sup> NO. 5



.3.

sistencia térmica y mecánica considerablemente mejorada. Por otra parte, los procedimientos de polimerización basados en el uso de los catalizadores Ziegler presentan, desde otros puntos de vista, ciertas ventajas comparados con los de otros procedimientos.

5.

Se ha llevado a cabo, anteriormente, muchos intentos para obtener mejores resultados, seleccionando catalizadores particulares de la amplia gama de catalizadores Ziegler. En anteriores solicitudes hemos divulgado que, utilizando catalizadores preparados de compuestos cristalinos de metal de transición con una valencia inferior a su valencia máxima, particularmente  $TiCl_3$  y  $VCl_3$ , o de otros compuestos de metal de transición, cristalinos, tales como cloruro-acetatos o cloruro-benzoatos, se puede obtener polímeros de etileno que tienen valiosas características mecánicas y de resistencia térmica, las cuales, en general, son tan buenas como las de los mejores tipos de polietileno conocidos hasta la fecha. Utilizando tales catalizadores, no obstante, es extremadamente difícil regular el peso molecular de los polímeros; por consiguiente los productos así obtenidos tienen, por regla general, pesos moleculares muy altos, y en consecuencia son difíciles de trabajar.

10.

15.

20.

Ahora hemos encontrado, sorprendentemente, que se puede obtener resultados satisfactorios desde todos los puntos de vista, utilizando catalizadores Ziegler típicos, si la preparación de los catalizadores es llevada a cabo bajo condiciones particulares.

25.

Los polímeros preparados con ayuda de los catalizadores obtenidos bajo estas condiciones tienen pesos moleculares satisfactorios desde el punto de vista de las características de trabajo y características físico-mecánicas tan buenas como las

30.



245087

de los mejores tipos de polietileno conocidos hasta ahora.

La invención proporciona un método de polimerizar el etileno con ayuda de un catalizador Ziegler, en el que los componentes del catalizador son puestos en contacto bajo agitación a una temperatura de -10 a -100°C, continuando la agitación mientras la temperatura sube hasta la temperatura ambiente, y el catalizador así formado es puesto en contacto con el etileno bajo las condiciones de polimerización.

5.

En cuanto a los resultados finales se refiere, el orden según el cual son puestos en contacto los componentes del catalizador no tiene ninguna importancia.

10.

Preferiblemente los componentes del catalizador son puestos en contacto en presencia de un disolvente hidrocarburoado inerte.

15.

Se puede verter una solución de uno de los componentes en un disolvente adecuado, en una solución del otro, o viceversa, o bien las dos soluciones pueden ser mezcladas gradualmente al mismo tiempo, vertiéndolas, por ejemplo, en otro disolvente; los resultados no varían.

20.

Tan pronto como se ha alcanzado la mezcla completa de los dos componentes, la temperatura es dejada subir espontáneamente hasta la temperatura ambiente, continuando la agitación hasta que la reacción esté terminada, por regla general durante un período de 1/2 a 2 horas.

25.

Durante este período la reacción procede regularmente tal como se puede observar cuando se opera en un recipiente de vidrio, de la gradual variación del color de la masa, desde amarillo claro hasta un rojo-ladrillo más o menos intenso, según el compuesto organo-metálico utilizado. El color final de

30.

la masa, es, en todo caso, diferente del que se presenta cuando

245087



.5.

-5 N

-5-

el catalizador es preparado a temperatura ambiente, que es definitivamente negro.

5. Es preferible, pero no esencial, que el mezclado de los dos componentes del catalizador sea llevado a cabo en presencia de un soporte inerte adecuado, tal como, por ejemplo, polietileno pulverizado.

10. Como componentes de catalizador los compuestos de alquil-aluminio y los compuestos solubles de metal de transición, en los que el metal tiene su valencia máxima, tales como  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$  y  $ZrCl_4$ , son los preferidos.

Las relaciones entre los dos componentes pueden ser de 3 a 0,3 moles de compuesto de aluminio por mol de compuesto de metal de transición. Los disolventes preferidos son los hidrocarburos, en particular hidrocarburos alifáticos.

15. Las siguientes ventajas son las principales del procedimiento de la invención.

1) Fácil control del peso molecular del polímero, que puede ser mantenido por debajo de 100.000.

20. 2) Características mecánicas muy buenas del producto, el cual puede ser obtenido en forma de gránulos, con una gran densidad a granel.

3) Excelente aptitud del producto para ser trabajado.

4) Alto rendimiento, que puede ser de más de 200 g por gramos de catalizador.

25. Los siguientes ejemplos son facilitados para ilustrar la invención.

#### E J E M P L O 1.

30. En un frasco de 300 cc provisto de agitador y mantenido a una temperatura de  $-68^{\circ}C$ , se introduce 10 g de soporte (consistente en polietileno pulverizado), 150 cc de heptano y 5 cc de una solución de heptano que contiene 2,05 g de tri-isobutil-



5 NO

245087

-aluminio.

5. Entonces se añade 4,55 g de  $TiCl_4$  diluido con 30 cc de heptano, a través de un embudo separador. La adición es llevada a cabo dentro de un período de 10 minutos y se continúa agitando durante 30 minutos después que la temperatura ha subido hasta  $15^{\circ}C$ .

10. El catalizador así obtenido es introducido en un autoclave de 4 litros provisto de un agitador de hélice, en el cual se ha colocado previamente 1820 cc de heptano. La temperatura es elevada hasta  $78^{\circ}C$  y la presión hasta 5 atmósferas con etileno, y la reacción es continuada durante 10 horas bajo estas condiciones. Entonces el autoclave es descargado y se obtiene 950 g de un polímero que tiene las características relacionadas más adelante en la tabla 2.

15. EJEMPLO 2.

20. El procedimiento es llevado a cabo tal como en el ejemplo 1, pero con una proporción Al/Ti diferente, esto es, empleando 1,43 g de tri-isobutil-aluminio y 4,57 g de  $TiCl_4$ . Se obtiene 800 g de un polímero que tiene las características relacionadas más adelante en la tabla 2.

EJEMPLO 3.

25. El procedimiento es llevado a cabo como en el ejemplo 1, pero en lugar de tri-isobutil-aluminio se emplea 0,92 g de hidruro de dietil-aluminio y 5,08 g de  $TiCl_4$ .

25. Cuando la operación queda terminada se obtiene 1400 g de un polímero que tiene un peso molecular de 85.000 y las características relacionadas más adelante en la tabla 2.

EJEMPLO 4.

La operación es llevada a cabo como en el ejemplo 1,



pero en lugar de tri-isobutil-aluminio se utiliza 1,15 g de trietil-aluminio y 4,85 g de  $TiCl_4$ .

5. Cuando la operación ha quedado terminada se obtiene 1200 g de un polímero que tiene un peso molecular de 91.000 y las características relacionadas a continuación en la tabla 2.

Las características de los polímeros producidos en los varios ejemplos están indicadas en la tabla siguiente.

TABLA 2.

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo 4</u>
10. Peso molecular	76,000	55,000	85,000	91,000
Peso específico	0,956	0,957	0,955	0,956
Punto de reblandecimiento Vicat (1 kg), °C	130	128	128	127
Punto de fluencia, $kg/cm^2$	294	290	261	270
Rigidez a la flexión, $kg/cm^2$	9,700	10,400	9,000	9,200
15. Dureza Rockwell (Escala R)	62	47,2	50	59,5
Trabajabilidad	buena	muy buena	buena	buena

20. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



245087

## N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes-reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 15.795 del 6 de Noviembre de 1.957:

5. 1. Procedimiento para polimerizar etileno con ayuda de un catalizados Ziegler, caracterizado porque los componentes del catalizador son puestos en contacto bajo agitación a una temperatura de  $-10$  a  $-100^{\circ}\text{C}$ , la agitación es continuada mientras la temperatura sube hasta la temperatura ambiente y el catalizador así formado es puesto en contacto con el etileno bajo las condiciones de polimerización.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes del catalizador son puestos en contacto en presencia de un soporte inerte.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el soporte es polietileno pulverizado.
20. 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los componentes del catalizador son puestos en contacto en presencia de un disolvente hidrocarburado inerte.
25. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque cada componente es disuelto en un disolvente hidrocarburado y las dos soluciones son puestas en contacto.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplea como componentes de catalizador compuestos de alquil-aluminio y compuestos

245087



9.

solubles de metal de transición en los que el metal tiene su valencia máxima.

5. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como compuestos de metal de transición se emplea tetracloruro de titanio, tetracloruro de vanadio y tetracloruro de zirconio.

8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque se emplea de 3 a 0,3 moles de compuesto de aluminio por mol de compuesto de metal de transición.

10. 9. Procedimiento para polimerizar etileno con ayuda de catalizadores organo-metálicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15. Madrid, a 5 de Noviembre de 1.958.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

p. a.

JAIMESERN MIRALLES

tr:mo  
.m.m.