

AÑO 1959

Expediente núm.



246796

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

246796

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de la firma

CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

, de nacionalidad

alemana

domiciliado en

HARL (Kreis Hecklinghausen) Alemania

calle de

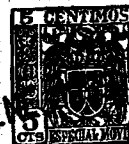
núm.

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE POLIETILENO "

Nº 12311

Agente Sr. Don Jaime Isern Miralles.



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N **246796**

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIETILENO" a fa-
vor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLS-
CHAFT, domiciliada en Marl (Kreis Recklinghausen).- Alema-
nia.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento pa-
ra la preparación de polietileno.

- Es sabido que se puede polimerizar etileno, según el pro-
cedimiento de baja presión del Prof. Ziegler, a temperaturas
5. y presiones moderadas con ayuda de catalizadores mixtos a ba-
se de compuestos de titanio y compuestos organometálicos del
aluminio, como halogenuros de alquilaluminio, etc. En general
se utiliza como compuesto de titanio el tetracloruro de tita-
nio, obteniéndose entonces productos de alto peso molecular,
10. apropiados como materias artificiales termoplásticas. Si en
cambio se utilizan los ésteres tetraalquílicos del ácido orto-
titánico, se llega entonces solamente a los llamados oligóme-
ros, las mas de las veces a dímeros y trímeros del etileno.
- Se ha encontrado que se puede producir polietileno median-
15. te polimerización a baja presión con ayuda de catalizadores

- 2 - 246796

27



mixtos a base de compuestos de titanio y compuestos organometálicos del aluminio, convenientemente en presencia de diluentes inertes, ventajosamente si se utiliza como compuestos de titanio los ésteres halogeno-orto-titánicos. Como ésteres halogeno-orto-titánicos entran en consideración, en primera línea, los ésteres cloro-orto-titánicos, si bien resultan asimismo utilizables los ésteres fluo-orto-titánicos, los ésteres yodo-orto-titánicos y, particularmente, los ésteres bromo-orto-titánicos. Como ésteres halogeno-orto-titánicos son apropiados particularmente los ésteres del ácido dihalógeno- y del trihalógeno-orto-titánico, a cuyo efecto el componente alcohólico de estos ésteres puede ser formado por ejemplo, por alcoholes alifáticos inferiores, como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n- e iso-butílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol isopropílico, alcohol ciclohexílico, o bien alcohol bencílico, así como por fenoles, por ejemplo:

	Dicloruro de dimetoxi-titanio	$Ti(OCH_3)_2Cl_2$
	Dicloruro de dietoxi-titanio	$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$
	Dicloruro de di-n-butoxi-titanio	$Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$
20.	Dicloruro de di-iso-butoxi-titanio	$Ti(O-i-C_4H_9)_2Cl_2$
	Dicloruro de di-fenoxi-titanio	$Ti(OC_5H_6)_2Cl_2$
	Dibromuro de di-iso-butoxi-titanio	$Ti(O-i-C_4H_9)_2Br_2$
	Tricloruro de mono-metoxi-titanio	$Ti(OCH_3)Cl_3$
	Tricloruro de mono-iso-butoxi-titanio	$Ti(O-i-C_4H_9)Cl_3$
25.	Tricloruro de mono-fenoxi-titanio	$Ti(OC_5H_9)Cl_3$
	Tribromuro de mono-iso-butoxi-titanio	$Ti(O-i-C_4H_9)_2Br_3$

También son apropiados los ésteres del ácido monohalogeno-orto-titánico. Estos pueden ser formados por los mismos alcoholes antes citados. Entra en cuenta, por ejemplo, el monocloruro de tri-iso-butoxi-titanio $Ti(O-i-C_4H_9)_3Cl$.

30.

246796 27 EN



- Estos ésteres halógeno-orto-titánicos pueden ser preparados de modo conocido. Como compuestos organometálicos del aluminio entran en consideración, por ejemplo, los siguientes: trialkilos de aluminio, triarilos de aluminio y triaralkilos de aluminio, como trimetilo de aluminio, trietilo de aluminio, triisobutilo de aluminio, trifenilo de aluminio, trietilfenilo de aluminio, así como mezclas de los mismos. Además también monohalogenuros de dialkilaluminio, monohalogenuros de diarilaluminio y monohalogenuros de diarilalkilaluminio, como por ejemplo el
5. monocloruro de dietilaluminio, monocloruro de difenilaluminio, monocloruro de dietilfenilaluminio, bromuro de dietilaluminio, finalmente también los diahalogenuros de monoalkilaluminio, dihalogenuros de monoarilaluminio, dihalogenuros de monoaralkilaluminio, por ejemplo dicloruro de monoetilaluminio, dibromuro de monoetilaluminio. Además son también apropiados los hidruros de dialkilaluminio, como por ejemplo monohidruro de dietilaluminio, monohidruro de disobutilaluminio, etc. Con ventaja particular se emplean las mezclas de transposición de aluminio metálico con cloruros de alquilo, denominadas sesquicloruros de
10. alkilaluminio.
- 15.
- 20.

Los catalizadores mixtos son obtenidos haciendo reaccionar entre sí los compuestos organometálicos del aluminio y los ésteres halógeno-orto-titánicos en proporción molar entre 0,1 y 10, preferentemente entre 0,5 y 5, en forma concentrada o en dilución con un diluyente apropiado a una temperatura entre -20

25. y 200°. Al efecto se puede anticipar cualquiera de los componentes. También es posible introducir en el recipiente de transposición simultáneamente ambos componentes.

Puede ser ventajoso preparar los catalizadores mixtos haciendo reaccionar con los ésteres halógeno-orto-titánicos,

30.



- convenientemente diluidos con los diluentes inertes usuales en la polimerización a baja presión, a temperaturas entre -20 y 200° , convenientemente entre 20 y 150° , de 0.1 a 10 veces, de preferencia de 0.5 a 5 veces, la cantidad molar de compuestos organometálicos del aluminio, separando el precipitado que al efecto se forma, lavando con un diluyente, suspendiendo nuevamente en un diluyente y mezclando seguidamente con 0.01 a 10 veces, convenientemente 0.05 a 1 vez, la cantidad molar en compuestos organometálicos del aluminio. Esta nueva adición de los compuestos organometálicos del aluminio tiene lugar, ventajosamente, en presencia de etileno. El contenido en substancia sólida de la suspensión de catalizador mixto, así obtenida, ha de ser de un 0.1 a un 2% , aproximadamente, ventajosamente de un 0.5 a un 5% , referido al diluyente. Con esta modalidad operatoria se pueden eliminar los productos secundarios que se originan en la reducción de los ésteres halógeno-orto-titánicos que estorban la polimerización, así como gravan la elaboración ulterior de los polimerizados, por ejemplo los dicloruros de monoalkilaluminio y cloruro de aluminio, obteniendo por esta razón catalizadoras mixtas particularmente eficaces y lucrativos.
- La polimerización tiene lugar, convenientemente, por introducción del etileno en una suspensión a 0.1 hasta 2% , convenientemente al 0.5 hasta el 5% , de los catalizadores mixtos en un diluyente inerte. Ventajosamente se efectúa ya la transposición de los componentes de catalizador en presencia de etileno. Como diluentes inertes entran en consideración, en primera línea, hidrocarburos. Son apropiados hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, como por ejemplo, butano, hexano, ciclohexano, isopropilciclohexano, benceno, tolueno, así como mezclas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos o aromáticos. También
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

246796

27 E



entran en cuenta hidrocarburos halogenados, como por ejemplo tetracloruro de carbono o clorobenceno.

- La polimerización puede ser efectuada exenta de presión, a presión reducida o bien a sobrepresión. No obstante, por regla general no hace falta una presión mayor o menor que la normal.
5. Se opera a una temperatura entre -20 y 200° , preferentemente entre 20 y 150° . Durante la transposición se mueve la composición de polimerización convenientemente mediante agitadores mecánicos apropiados. El calor de polimerización es eliminado mediante enfriamiento interior o exterior con un medio de enfriamiento adecuado, o por enfriamiento de evaporación. Se interrumpe la polimerización cuando haya sido alcanzada una mezcla no agitable. La mezcla de polimerización es terminada de elaborar de la manera conocida, por ejemplo mediante adición de un alcohol, como metanol o isopropanol y subsiguiente filtración.
- 10.
- 15.

- Se puede graduar del modo deseado el peso molecular medio de los polietilenos, modificando la proporción de los compuestos organometálicos del aluminio al compuesto de titanio, a cuyo efecto con proporciones crecientes van subiendo los pesos moleculares medios. También la temperatura de polimerización es de influencia, a cuyo efecto un aumento de temperatura tiene por consecuencia una disminución de los pesos moleculares medios.
- 20.

- Los polietilenos producidos con empleo de ésteres halógeno-orto-titánicos, como componente titánico de los catalizadores mixtos presentan una constitución muy uniforme y se distinguen por una ramificación metílica muy reducida, así como por el número reducido de enlaces dobles que se encuentran, casi exclusivamente, en posición final, en comparación con los polietilenos de baja presión conocidos. A causa de ello presentan, aparte de superiores propiedades mecánicas, una excelente solidez al envejecimiento.
- 25.
- 30.



- 6 - 246796

EJEMPLO 1º.- En un recipiente reaccional equipado con agitador, que es bañado con nitrógeno seco, es adicionada en una solución de 6 partes de dicloruro de diiso-butoxi-titanio $Ti(O-i-C_4H_9)_2Cl_2$ en 800 partes de isopropilciclohexano recién destilado sobre sodio, a temperatura ambiente, una solución de 5,57 partes de sesquicloruro de etilaluminio en 40 partes de isopropilciclohexano (correspondiente a una proporción de Al : Ti = 2 : 1), mientras que se calienta a 50º, introduciendo etileno. Se inicia una viva polimerización del etileno de modo que mediante enfriamiento exterior la temperatura debe ser mantenida a 50º. Al cabo de 45 minutos de duración de polimerización la composición inicial queda, en virtud del polimerizado formado, apenas agitable. Entonces se interrumpe la alimentación de etileno, se adicionan 200 partes de n-butanol, se filtra, se trata el polimerizado, sucesivamente, con metanol, filtrando nuevamente. Después del secado se obtienen 115 partes de un polimerizado blanco, finamente floculento, de viscosidad reducida 2,4 (medido con p-xileno a 110º en solución al 0,1%) que contiene menos que 0,01% de TiO_2 y 0,01% de Cl, presentando las siguientes propiedades; Resiliencia 46, resistencia al desgarro 304 kg./cm², alargamiento a la rotura 653%, resistencia al flujo 243; alargamiento de fluencia 17%.

EJEMPLO 2º.- En un recipiente reaccional equipado con un agitador son adicionadas a una solución de 5,1 partes de tricloruro de mono-iso-butoxi-titanio $Ti(OC_4H_9)Cl_3$ en 800 partes de una solución de isopropilciclohexano recién destilada sobre sodio, con introducción de etileno, de 5,57 partes de sesquicloruro de etilaluminio en 40 partes de isopropilciclohexano (correspondiente a una proporción Al : Ti = 2 : 1); es entonces calentada la mezcla a 50º, introduciendo a la vez etileno, después de lo cual se inicia viva polimerización. Seguidamente es terminada la polime-

24679627 E



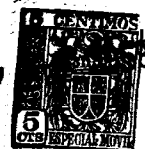
rización y elaborado ulteriormente según se describe en el Ejemplo 1º. Se obtienen 150 g. de un polimerizado blanco, de viscosidad reducida de 2,4. El polimerizado da placas de compresión con las siguientes propiedades; resiliencia 17,5 cm. kg./cm²; resistencia al desgarro, 285 kg./cm²; alargamiento a la rotura, 646%; resistencia a la fluencia, 242 kg./cm²; alargamiento de fluencia 21%.

5. EJEMPLO 3º.- En un recipiente reaccional equipado con un agitador se adiciona a una solución de 5,1 partes de tricloruro de mono-iso-butoxi-titanio $Ti(O-i-C_4H_9)Cl_3$ en 100 partes de hexano, 7 partes de sesquicloruro de etilaluminio (correspondiente a una proporción Al : Ti = 2,5 : 1). Después de agitar durante una hora a 50º es aspirado el precipitado con exclusión de aire y humedad, otra vez suspendido en 500 partes de hexano y aspirado nuevamente. Entonces el precipitado es suspendido en 1000 partes de hexano y se introduce a 50º etileno. Se adicionan entonces 0,3 partes de sesquicloruro de etilaluminio como solución 1-molar en hexano, después de lo cual se inicia una viva polimerización. Por enfriamiento exterior es manteneida la temperatura a 50º. Al cabo de cinco cuartos de hora se han originado 165 partes de polimerizado que son aisladas del modo descrito en el Ejemplo 1º. El polietileno formado presenta una viscosidad reducida de 1,9 y da placas de compresión con las propiedades siguientes: resiliencia 6,9 cm. kg./cm²; resistencia al desgarro 212 (249) kg./cm²; alargamiento a la rotura 717 (741)%; solidez a la fluencia 237 (243) kg./cm²; alargamiento de fluencia 17 (17)%. Los valores entre paréntesis son los que toma después de envejecimiento por almacenamiento de 7 días en el secador a 100º con circulación de aire.

10. EJEMPLO 4º.- En un recipiente reaccional equipado con un agitador, se adiciona a una solución de 6 partes de dicloruro de di-

- 8 - 246796

27



- iso-butoxi-titanio $Ti(O-i-C_4H_9)_2Cl_2$ en 100 partes de isopropilciclohexano 7 partes de sesquicloruro de etilaluminio (correspondiente a una proporción Al : Ti = 2,5 : 1). Después de una hora de agitación a 50° es aspirado el precipitado con exclusión de
5. aire y humedad, otra vez suspendido en 500 partes de isopropilciclohexano y aspirado nuevamente. El precipitado es suspendido entonces en 1000 partes de isopropilciclohexano y se introduce a 50° etileno. Se añaden entonces 0,3 partes de sesquicloruro de etilaluminio como solución 1-molar, después de lo cual se inicia
10. una viva polimerización. Se mantiene a 50° la temperatura mediante enfriamiento exterior. Al cabo de cinco cuartos de hora se han formado 150 partes de polimerizado que son aisladas como se describe en el Ejemplo 1°. El polietileno obtenido presenta una viscosidad reducida de 2,2 y da placas de compresión con las propiedades siguientes: resiliencia 19,1 cm kg./cm²; resistencia al desgarro 296 (288) kg./cm²; alargamiento a la rotura 720 (687)%; estabilidad a la fluencia 226 (225) kg./cm²; alargamiento de fluencia 17 (17)%. Como en el Ejemplo anterior, los valores entre paréntesis corresponden a envejecimiento después de almacenamiento
20. durante 7 días en el secador a 100° con circulación de aire.

Después del análisis IR el polimerizado contiene por 1000 átomos de C. 0,06 enlaces dobles en transposición central, 0,21 de vinilo en posición final y 0,04 de vinilideno en posición final y 6 grupos metilo.

N O T A

25. Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de

246796^{27 EN}



la solicitud de patente alemana Nº C 16 784 IVb/39c, depositada el 6 de Mayo de 1958, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5. 1.- Procedimiento para la preparación de polietileno, mediante polimerización a baja presión con ayuda de catalizadores mixtos a base de compuestos de titanio y compuestos organometálicos del aluminio, caracterizado porque como compuestos de titanio se utilizan ésteres de ácido halógeno-orto-titánico.
10. 2.- Procedimiento para la preparación de polietileno mediante polimerización a baja presión con ayuda de catalizadores mixtos a base de ésteres halógeno-orto-titánico y compuestos organometálicos del aluminio, según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar con el éster halógeno-orto-titánico, ventajosamente diluido en los diluentes usuales en la polimerización a baja presión, de 0,1 a 10 veces la cantidad molar en compuestos organometálicos del aluminio, porque se separan los precipitados que al efecto se forman, suspendiendo nuevamente en un diluyente, y porque se utilizan mezclas de esta suspensión con compuestos organometálicos del aluminio como catalizadores mixtos.
15. 20.

3.- Procedimiento para la preparación de polietileno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 27 de Enero de 1959.

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

JAME ISERN INVALLES

P. R.