

PATENTE DE INVENCION.

I.C.I. Case No.P.17138.

305904



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento de fabricación de una  
composición poliolefínica"

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Mill bank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a composiciones de poliolefinas.

De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la preparación -  
5. de una composición poliolefínica, en la que por

305904



- lo menos dos  $\alpha$ -olefinas distintas se polimerizan sucesivamente para dar una pasta o suspensión de polímero en diluyente, de fluencia libre, en presencia de un catalizador que contenga un activador organoaluminico, y el producto obtenido reduciendo tetracloruro de titanio en solución en hidrocarburo inerte, añadiendo cloruro de aluminio-dialkilo gradualmente al mismo, a una temperatura de entre  $-20^{\circ}\text{C.} + 20^{\circ}\text{C.}$  utilizando una relación molar de cloruro de aluminio-dialkilo a tetra cloruro de titanio, de entre 0,55 a 1,5 y, con preferencia, de 0,6 a 0,9. Con preferencia, las dos  $\alpha$ -olefinas utilizadas son etileno y propileno, y la composición poliolefínica resultante, contiene entre 0,5 y 40 % en peso de unidades de etileno monómero.
- 5.
- 10.
- 15.

- Para obtener una pasta o suspensión de fluencia libre, de polímero en diluyente, es necesario controlar la formación de copolímero al azar, - que se disuelve en el diluyente, ya que si se forma una proporción demasiado elevada de copolímero soluble, se obtiene una pasta espesa o viscosa, o incluso un gel. Para impedir la formación de cantidades excesivas de copolímero fortuito soluble, se limita el tiempo durante el cual las cantidades apreciables de mas de un monómero se encuentran presentes en la zona de polimerización. Si en una etapa de la polimerización, sucesiva se introduce una mezcla de  $\alpha$ -olefinas, ha de consistir predominantemente, por ejemplo bien en la proporción de 95 moles % o mas de una  $\alpha$ -olefina, o ha de polimerizarse durante un
- 20.
- 25.
- 30.

305904



- tiempo relativamente corto, solamente,. Cuando se -  
introducen  $\alpha$ -olefinas puras en cada etapa de la po-  
limerización sucesiva, el monómero usado en la se -  
gunda etapa no se añade hasta que el monómero añadi-  
do en la primera se ha consumido parcialmente, de  
5. tal modo que la concentración de monómero restante  
de la primera etapa es suficientemente reducida pa-  
ra impedir la formación de una proporción demasiado  
elevada de copolímero soluble, al azar. Sin embargo,  
10. se ha comprobado que las propiedades mecánica de -  
las composiciones poliolefínicas obtenidas por este  
invento, no son óptimas a menos que se hallen pre -  
sentes dos monómeros juntos en la zona de polimeri-  
zación, durante un cierto tiempo, de tal modo que -  
15. se realice algún grado de polimerización al azar.

- Un catalizador para usarse en este inven-  
to, puede prepararse convenientemente añadiendo, go-  
ta a gota, sesquicloruro de aluminio-etilo a una so-  
lución agitada de tetracloruro de titanio en un hi-  
drocarburo inerte, a 0°C, durante un período de va-  
rias horas, calentando el precipitado obtenido, du-  
rante un período, en hidrocarburo inerte entre 60 y  
20. 100°C. y luego lavando con hidrocarburo inerte para  
retirar los sub-productos solubles. Opcionalmente -  
25. esta etapa de caldeo y lavado puede repetirse una  
o mas veces, aumentando cada una de ellas la tempe-  
ratura, pero sin dejar que exceda de 140°C.

- Los compuestos organo-alumínicos adecua-  
dos para usarse como activadores en este invento, -  
30. incluyen los aluminio-trialkilos y triarilos, los



305904

haluros de aluminio-alkilo y los hidruros de aluminio-alkilo. Son especialmente adecuados, los cloruros de aluminio-dialkilo.

- Con preferencia, de acuerdo con este invento, la polimerización sucesiva tiene solamente dos etapas; por ejemplo una etapa en la que se añade propileno a la zona de polimerización, y una etapa en la que se añade etileno a dicha zona. Muy convenientemente, la polimerización de etileno y propileno puede llevarse a cabo por el método descrito en la solicitud pendiente 45.733/61 de los mismos Solicitante, que se refiere al procedimiento de polimerización sucesiva en el que se utiliza una adición de etileno que se añade al reactor de polimerización cuando la presión parcial de propileno en su interior es, por lo menos, de 0,5 atmósferas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los catalizadores usados en este invento son atacados por oxígeno y agua y resulta por tanto necesario que la preparación del catalizador y la polimerización se realice en ausencia práctica de aire y de agua, o en presencia de cantidades limitadas de los mismos, solamente. El diluyente de polimerización usado puede ser por ejemplo un hidrocarburo alifático. La temperatura de la reacción está convenientemente comprendida entre 10 y 90°C, preferentemente, entre 30 y 75°C. La polimerización se realiza, convenientemente, en un autoclave cerrado, preparado para resistir la presión máxima que se desee utilizar. Esta presión puede ser con-
- 20.
- 25.
- 30.

305904



- venientemente, de hasta 10 atmósferas. Puede emplear se hidrógeno para reducir la viscosidad de la mezcla de la composición de poliolefina preparada. Si se desea, las distintas etapas de la polimerización pueden llevarse a cabo a temperaturas diferentes. Es posible usar un proceso de polimerización continuo, tal como polimerizando continuamente un monómero y un primer autoclave, haciendo pasar la pasta a un segundo autoclave y continuando en él la polimerización con el segundo monómero. Al final de la polimerización, la composición obtenida puede trabajarse por métodos conocidos, por ejemplo por tratamiento con un alcohol adecuado que disuelva los residuos del catalizador, seguido por un lavado con agua, filtración para separar la masa de diluyente, destilación en vapor para separar el resto, y secado. Como variante, el resto del diluyente puede retirarse por secado directo del diluyente-producto húmedo, obtenido por filtración.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- El empleo del catalizador especificado tiene la ventaja de que en el diluyente se disuelve una proporción reducida de material formado. Además, el material que se disuelve en el diluyente, es de una viscosidad específica reducida, relativamente baja. Esto permite que las pastas formadas en la polimerización se manejan fácilmente, y simplifica la recuperación del diluyente para usarse en polimerizaciones posteriores; permite también que las pastas que contengan una concentración elevada de polímero sean de uso posible, lo cual es muy ventajoso econó-



305904

- micamente. En muchos casos pueden introducirse en la zona de polimerización, como mínimo, 400 g. de monómero por litro de diluyente. Es también posible obtener de modo conveniente, composiciones polímeras que
5. contengan una proporción relativamente elevada de copolímero casual;

- Las composiciones polímeras etileno-propileno obtenidas por el procedimiento de este invento, tienen rigidez a bajas temperaturas (por ejemplo alrededor de 0°C.) que los homopolímero de propileno.
- 10.

- Los Ejemplos siguientes aclaran este invento, sin limitarlo en modo alguno; los experimentos comparativos aclaran los inconvenientes que se eliminan con el procedimiento a que este invento se refiere. En todos los ejemplos y experimentos, el diluyente mencionado es una fracción de petróleo que comprende una mezcla de hidrocarburos alifáticos de punto de ebullición 185°C., aproximadamente, y prácticamente libre de compuestos aromáticos.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 1.

Se prepara un catalizador añadiendo sesquicloruro de aluminio a tetracloruro de titanio, del modo siguiente:

25. Se añadieron 550 cc de  $TiCl_4$  (5 moles) y un litro de diluyente, a un recipiente de 6 litros agitado y purgado con nitrógeno, mantenido a 0°C. - Gradualmente, se agregó a la solución agitada de  $TiCl_4$  durante un período de 14 horas, a 0°C, una
30. solución al 25 % peso/peso de sesquicloruro de alu-

305904 11 NOV



- minio-etilo en un diluente que contenía 4 moles de -  
cloruro de aluminio-dietilo. Al terminar la adición,  
se continuó la agitación durante otras 2 horas des -  
pués de las cuales la temperatura se elevó a 95°C.,  
5. durante un período de 90 minutos, y luego se conser -  
vó a esta temperatura durante otras 4 horas.

- La pasta enfriada se lavó tres veces -  
por decantación con 6,25 litros de diluente cada la -  
vado, y finalmente se amasó de nuevo una cuarta -  
10. vez, en 6,25 litros de diluente, en condiciones de -  
adición al reactor.

En un reactor de 2 litros, libre de -  
oxígeno, se cargó la composición siguiente:

15. un litro de diluente,  
pasta de catalizador, preparada como an -  
tes se indica, equivalente a 5 mg-áto -  
mos de Ti
20. 10 milimoles de cloruro de aluminio-die -  
tilo (en forma de solución al 18 % en  
diluente) propileno que contenía 0,2 mol  
%. de hidrógeno, se añadió también al  
reactor agitado, a 50°C. La polimeriza -  
ción empezó inmediatamente. La adición
25. de propileno continuó durante 6,5 horas en cuyo pe -  
riodo se añadieron 410 g. de propileno al reactor, y  
la presión máxima llegó a 3,9 kg/cm<sup>2</sup>. Durante un pe -  
riodo de 1,75 horas se añadieron 41 g de etileno. Se  
obtuvo una pasta de polímero de buena fluencia en, -  
diluente. Esta pasta se trató con alcohol isopropíli -  
30. co, se lavó con agua, se destiló en vapor y, final -



305904

mente, se secó.

Otros detalles de polimerización y los productos obtenidos en este Ejemplo, en los siguientes y los experimentos comparativos, se indican en la Tabla 1.

5.

EJEMPLO 2.

Se preparó el polímero como se describe en el Ejemplo 1, pero la presión sobre el propileno, se dejó descender a 0,28 kg/cm<sup>2</sup>. antes de la adición de etileno.

10.

EJEMPLO 3.

Se preparó polímero de acuerdo con el método general descrito en el Ejemplo 1, excepto el empleo de una temperatura de polimerización de 60°C. La carga de propileno fué de 410 g/l y contenía 0,17 mol % de hidrógeno y la carga de etileno fué de 41 g/l de diluyente.

15.

EJEMPLO 4.

Se preparó el polímero como se indica en el Ejemplo 3, y se añadió el etileno cuando la presión en el propileno era de 1,75 kg/cm<sup>2</sup>.

20.

EJEMPLO 5.

Se preparó el polímero como en el Ejemplo 4 y se agregó el etileno cuando la presión en el propileno era de 2,45 kg/cm<sup>2</sup>.

25.

EXPERIMENTO COMPARATIVO "A".

Se preparó polímero como en el método general descrito en el Ejemplo 1, pero el catalizador

30.

305904

11 NOV



usado se obtuvo añadiendo  $TiCl_4$  a una solución de -  
sesquicloruro de aluminio-etilo, utilizando una rela-  
ción de cloruro de aluminio-dietilo a  $TiCl_4$ , de 0,4.  
La carga de propileno fué de 291 g/l de diluyente, y  
5. contenía 0,2 mol % de  $H_2$ ; la carga de etileno era de  
29 g/l de diluyente. El etileno se añadió cuando la  
presión en el propileno había descendido a 1,75 -  
kg/cm<sup>2</sup>. La pasta obtenida al final de la polimeriza-  
ción era de una viscosidad que impedía el tratamien-  
to; una gran proporción de productos solubles de elo-  
10. vado peso molecular se habían disuelto en el diluen-  
te.

EXPERIMENTO COMPARATIVO "B".

15. Se preparó polímero co-  
mo en el Ejemplo compa-  
rativo "A", pero no se añadió etileno hasta que la  
presión del propileno hubo descendido a 0,49 kg/cm<sup>2</sup>.  
La pasta final obtenida era suficientemente móvil pa-  
ra manejarla, y contenía una proporción relativamen-  
20. te elevada de compuesto soluble de viscosidad rela-  
tivamente alta.

EXPERIMENTO COMPARATIVO "C".

25. Se preparó un cataliza-  
dor como en el Ejemplo  
1, pero utilizando menos sesquicloruro de aluminio-  
etilo, de tal modo que la relación de cloruro de -  
aluminio-dietilo a tetracloruro de titanio era de  
0,5. El catalizador así preparado se cargó en un -  
reactor que contenía diluyente en una proporción de  
30. 7 miligramos-átomos de Ti por litro de diluyente, -

305904



- junto con 15 milimoles de monocloruro de aluminio-die-  
tilo, por litro,. Se añadió al reactor, a 50°C, propi-  
leno que contenía 0,2 mol %. de hidrógeno, y la poli-  
merización empezó inmediatamente. Cuando el nivel de
5. propileno cargado en el reactor se aproximó a 420 g/l  
de diluyente, la pasta se transformó en espesa, y el  
grado de polimerización descendió considerablemente.  
Así pues, la adición de etileno y la ulterior polime-  
rización, resultaron impracticables en esta etapa.
10. EXPERIMENTO COMPARATIVO "D".
- Se preparó un cataliza -  
dor exactamente como en  
el Ejemplo 1, excepto que la solución de  $TiCl_4$  se -  
agregó gradualmente a la solución de sesquicloruro de
15. aluminio-etilo. El catalizador ase preparado se cargó  
a un reactor que contenía diluyente en una cantidad de  
6 miligramos-átomo de Ti por litro de diluyente, junto  
con 12 milimoles de cloruro de aluminio-dietilo, por  
litro. La temperatura del reactor se elevó a 60°C. y
20. se introdujo propileno. La polimerización empezó inme-  
diatamente,. Sin embargo, cuando el nivel de propile-  
no cargado en el reactor se aproximó a 330 g/l de di-  
luyente el ritmo de polimerización descendió considera-  
blemente, y la pasta se hizo viscosa. La adición de
25. etileno y la ulterior polimerización fué por tanto im-  
posible.

305904

T A B L A 1.

305904



Ejemplo o experimento comparativo.	Temperatura de polimerización, °C.	Presión del pro al alado, sc.	Propiedades de la composición polímera obtenida			Solubles en diluyente		Viscosidad reducida específica, de soluciones finales (R.S.V.)
			Indice de fluencia.	Punto "frágil" a baja temperatura, °C.	Módulo de flexión libras/pulg <sup>2</sup> x 10 <sup>-5</sup>	Peso %, de monómero introducido		
						1 día	2 semanas	
1	50	15	9	-18	1.5	1.6	2.1	0.63
2	50	4	13	-5	1.5-1.8	1.6	2.1	0.50
3	60	15	32	-7	1.5	2.9	3.4	0.41
4	60	25	15	-20	1.4	3.1	3.9	0.59
5	60	35	8	-19	1.5	3.4	4.6	0.50
A	50	25	6	-16	1.6	7.7	11.2	2.5
B	50	7	15	-11 a -15	1.6-1.7	5.5	6.9	1.1-1.4
C	50	-	-	-	-	5.5	-	-
D	60	-	-	-	-	6.0	-	-

305904



- En la tabla 1, el índice de fluencia en fusión se midió por el ensayo 1,238-57T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, utilizando una temperatura de 190°C. y un peso de 10 kg. El módulo de flexión se midió por un sencillo método de flexión de barra para un día y dos semanas después de moldear la muestra. El punto frágil a baja temperatura se midió por el método número D.746-57T de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, utilizando muestras sin ranuras, de dimensiones 2 x 0,25 x 0,16 cm. curvador alrededor de un mandril de 0,4 cm de radio por un martillo que funcionaba a 2,135 m/segundo. La viscosidad reducida específica, se midió a 50°C. en una solución al 1 % peso/peso de polímero soluble en diluyente de polimerización.
- 5.
- 10.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 11 de Noviembre de 1.963 bajo el número 44425/63 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España
- 20.
- 25.
- 30.
- "Procedimiento de fabricación de una composición

305904 01 NOV



poliolefínica", caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- "Procedimiento de fabricación de una composición poliolefínica", en el que por lo menos - dos ~~olefinas~~ olefinas distintas se polimerizan sucesivamente para proporcionar una pasta o suspensión de fluencia libre, de polímero en diluyente, en presencia de un catalizador que comprende un activador organo-alumínico, y el producto obtenido reduciendo tetracloruro de titanio en solución en hidrocarburo inerte, añadiendo cloruro de aluminio-dialkilo gradualmente a la misma, a una temperatura de entre -20 y +20°C. utilizando una relación molar de cloruro de aluminio-dialkilo a tetracloruro de titanio, de 0,55 a 1,5.
- 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, en el que la relación molar de cloruro de aluminio-dialkilo a tetracloruro de titanio es de 0,6 a 0,9.
- 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, en el que se polimerizan sucesivamente etileno y propileno.
- 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, en el que la composición poliolefínica contiene - entre 0,5 y 40 %. en peso de unidades de etileno monómero.
- 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 4ª, en el que el activador organo-alumínico es un aluminio-trialkilo, un aluminio-triarilo, un cloruro de aluminio-alkilo, o un hidruro de aluminio-alkilo.
- 6ª.- Procedimiento, según reivindicación

305904 11



5ª, en el que el activador organo-alumínico, es cloruro de aluminio dietilo.

5. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 6ª, en el que la temperatura de reducción del tetracloruro de titanio es 0°C.

10. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 7ª, en el que el producto obtenido por la reducción de tetracloruro de titanio se calienta en hidrocarburo inerte, a 60 - 100°C. y luego se lava con hidrocarburo inerte para separar los sub-productos solubles.

15. 9ª.- Procedimiento, según reivindicación 8ª, en el que el producto de reducción del tetracloruro de titanio se calienta nuevamente y se lava con hidrocarburo inerte, una o mas veces, aumentado cada una de ellas la temperatura de caldeo, pero sin dejar que exceda de 140°C.

20. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 9ª, en el que la polimerización sucesiva tiene solamente dos etapas.

11ª.- Procedimiento según reivindicación 10ª, en el que en una etapa, se añade propileno a la zona de polimerización, y en la otra etapa se añade etileno a la misma zona.

25. 12ª.- Procedimiento según reivindicación 4ª y cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 11ª, en el que la polimerización sucesiva comprende una adición de etileno, que se añade al reactor cuando la presión parcial del propileno es, por lo menos de 0,5 atmósfera.

30.

305904



13ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 12ª, en el que se usa hidrógeno para reducir la viscosidad en fusión de la composición poliolefínica obtenida.

5. 14ª.- Procedimiento, según reivindicación 4ª y cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 13ª en el que a la zona de polimerización se introduce como mínimo 400 g. de monómero/litro de diluyente.

10. 15ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 14ª, en el que la temperatura de polimerización está comprendida entre 10 y 90°C.

15. 16ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 15ª, en el que la presión de polimerización es de hasta 10 atmósferas.

17ª.- "Procedimiento de fabricación de una composición poliolefínica"; tal y como queda - substancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

11 NOV. 1964