



338124

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; vormalis Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (Republica Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIOLEFINAS DE UNA
DISTRIBUCION PARTICULARMENTE AMPLIA DE PESO MOLECULAR"

Memoria Descriptiva

Es sabido que se puede polimerizar etileno a bajas presiones con compuestos aluminorgánicos y compuestos de titanio, obteniendo polietileno. Un conocido sistema de catalizador industrial consiste.

5

a) en el producto sólido de reacción de $TiCl_4$



338124

con compuestos clorados de alquil aluminio, como monocloruro de dietilaluminio o sesquicloruro de etilaluminio, y

b) en monocloruro de dietilaluminio, como activador.

10 Para regular el peso molecular, se emplea, de manera conocida, hidrógeno. El polietileno obtenido mediante este sistema de catalizador posee una distribución de peso molecular relativamente amplia.

15 Es sabido además (Wesslau, Makromrlek, Ch. 26 102/1958) que se obtiene, polietileno de más estrecha distribución de peso molecular si se emplea un sistema de catalizador constituido por compuestos alcoxiálqulicos de aluminio y halogenuros de titanio y respectivamente compuestos alcoxi halogenados de titanio y compuestos alu-
20 minorgánicos.

25 La distribución del peso molecular influye particularmente en la fluidez de la masa de fusión. Ampliando la distribución del peso molecular, es posible elevar la velocidad de flujo de la masa de fusión. Por consiguiente, en muchos casos, en la elaboración por extrusión, a consecuencia de su más alta velocidad de flujo, los polímeros de más amplia distribución de peso molecular son preferidos a los de más estrecha distribución de peso molecular.



338124

25 Puede obtenerse una más alta velocidad de flujo de la masa de fusión también empleando polímeros de bajo peso molecular aunque, en tal caso, empeoran las propiedades mecánicas dependientes del peso molecular.

30 Por el procedimiento de la Patente belga 655.984, se obtienen polímeros de amplia distribución de peso molecular si se ejecuta la polimerización en cuando menos 2 zonas de polimerización y respectivamente reactores, en los cuales se mantienen distintas condiciones de reacción como por ejemplo distintas cantidades de reguladores, de hidrógeno o distintas concentraciones de catalizador.

35 El objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento para la obtención de poliolefinas de una distribución particularmente amplia de peso molecular $\frac{M_w}{M_n} - 1 > 9$ y de alta fluidez por polimerización de etileno solamente, o de etileno con hasta un 5% en peso de
40 buteno-1 o de propileno, por el procedimiento de baja presión en disolventes inertes y con empleo de catalizadores mixtos de Ziegler, constituidos por compuestos reducidos de titanio y por monocloruro de dietilaluminio, regulándose el peso molecular mediante hidrógeno y empleándose como
45 compuestos reducidos de titanio una mezcla de compuestos de titanio trivalente constituida por

50 a) 1 parte del producto sólido de reacción de $TiCl_4$ con compuestos clorados de alquilaluminio, como monocloruro de dietilaluminio y/o sesquicloruro de etilaluminio y por



338124

b) 0,1 - 0,4 partes del producto sólido de reacción de $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$ ($n= 1-3$, R= isopropilo o isobutilo) con monocloruro de dietilaluminio y/o sesquicloruro de etilaluminio.

55

Para la obtención del catalizador de titanio según la invención, se puede mezclar 0,1 - 0,4 partes del producto sólido de reacción de $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$ ($n= 1-3$, R= isopropilo o isobutilo) y sesquicloruro de etilaluminio y/o monocloruro de dietilaluminio con 1 parte del producto sólido de reacción de $TiCl_4$ con compuestos clorados de alquilaluminio, en un diluyente inerte, y emplearlas para la polimerización.

60

65

Sin embargo, la obtención de la mezcla de los compuestos reducidos de titanio puede realizarse también en un disolvente inerte en el cual 1 parte del producto sólido de reacción de $TiCl_4$ con compuestos alquílicos clorados de aluminio es adicionada con 0,05 hasta 2,5 partes de sesquicloruro etílico de aluminio o con 0,1 - 2,5 partes de monocloruro dietílico de aluminio, añadiéndose a gotas a esta suspensión la solución de 0,1 - 0,5 partes de un éster halogenado de ácido ortotitánico de la fórmula general $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$ ($n= 1-3$, R= isopropilo, isobutilo), en un disolvente inerte, a temperaturas de 0-120° C, y preferiblemente de 20°-80°. A continuación, se puede lavar va-

70



338124

75 rias veces el precipitado de catalizador con un hidrocar-
buro inerte. De este modo, el compuesto reducido trivalen-
te de titanio es regulado de modo que consiste en 1 parte
del producto sólido la reacción de $TiCl_4$ con compuestos
alquílicos clorados de aluminio y 0,1 - 0,4 partes del pro-
80 ducto sólido de reacción de $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$ ($n= 1-3$, R= iso-
propilo o isobutilo) con sesquicloruro etílico de aluminio
y/o monocloruro etílico de aluminio.

La obtención de la mezcla de los compuestos re-
ducidos de titanio puede, además verificarse también adi-
85 cionandose en un hidrocarburo inerte 0,1 - 0,4 partes del
producto sólido de reacción de $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$ ($n= 1-3$, R= iso-
propilo o isobutilo) y sesquicloruro de etilaluminio y/o
monocloruro de dietilaluminio con 0,7 - 1,2 partes de ses-
quicloruro de etilaluminio, y añadiendose a gotas a esta
90 suspensión, a temperaturas de $0^\circ - 120^\circ$, y preferiblemente
de $0^\circ - 80^\circ$ 1 parte de $TiCl_4$.

La polimerización se verifica de manera en sí
conocida en agentes de dispersión inertes, como hexano,
ciclohexano o fracciones hidrogenadas de aceite Diesel
95 de un campo de ebullición comprendido entre $130^\circ - 210^\circ$
C. a temperaturas entre $50^\circ - 120^\circ$ C, y preferiblemente
entre 70° y 85° , y a presiones de 1-20 atmósferas, y pre-
feriblemente de 1-5 atmósferas.

Como compuesto metalorgánico es de considerar.



338124

100 para la polimerización el monocloruro de dietilaluminio.

Las poliolefinas obtenidas poseen una distribución de peso molecular particularmente amplia, por lo cual la masa de polímero fundido revela una excelente fluidez y es particularmente adecuada para ser elaborada por extrusión:

105 Los cables, botellas etc. obtenidos muestran excelentes propiedades técnicas de empleo y están libres de fracturas de fusión.

Es sorprendente, y no previsible para el especialista, el que, debido al componente de titanio según la invención en combinación con monocloruro de dietilaluminio, la distribución de peso molecular, en sí ya amplia resultante del sistema -producto sólido de reacción de $TiCl_4$ con compuestos clorados de alquilaluminio en combinación con $Al(C_2H_5)_2Cl$ como activador- es ensanchada todavía de manera característica aún cuando, por la introducción de grupos alcoxi adicionales en el componente de titanio, sería de esperar según la obra anteriormente indicada de Wesslau, un estrechamiento de la distribución del peso molecular.

120 Como medida de la amplitud de la distribución del peso molecular se emplea el grado de la heterogeneidad molecular (valor U) que según G.V. Schulz, J. makrom. Chemie, 1. 131 [1943] es definido como la relación



338 124

125 peso molecular (media de peso) - 1.

peso molecular (media numérica)

El polietileno obtenido con un sistema catalizador constituido por

130 a) el producto sólido de reacción de $TiCl_4$ con compuestos clorados de alquilaluminio, y

b) monocloruro, de alquilaluminio

revela con un valor η_{red} de 2,7 (medido en solución al 0,1% en xilol) un valor U de 6-8.

135 Por el contrario, con la mezcla según la invención de dos compuestos de titanio trivalente químicamente distintos, se consigue producir polietileno y respectivamente copolímeros del etileno con un 5% en peso de buteno-1 o propileno que con un valor η_{red} de 2,7 (medido en solución al 0,1% en xilol), poseen valores U de 9 a 28.

140 Además, es característico para las poliolefinas obtenidas con el sistema catalizador empleado según la invención que la muy amplia distribución de peso molecular es provocada no ya por grandes cantidades de fracciones de cadenas muy cortas, sino por fracciones de elevado peso molecular.

145 El gran progreso técnico del procedimiento según la invención para la obtención de poliolefinas de muy amplia distribución de peso molecular consistente en que, durante la polimerización, no tienen que realizarse modificaciones de polimerización tales como las que se describen

150



338124

en la Patente belga 655.984, por lo cual es posible también una ejecución continua técnicamente sencilla del procedimiento de la invención.

Ejemplo 1

- 155 a) Obtención de un catalizador de éster de titanio:
En un matraz de cuatro cuellos, de 500 cm³, se introducen con exclusión de aire y de humedad 200 ml de una fracción de aceite Diesel sin olefinas (punto de ebullición 180-210° C) y 9,9 g (= 40 mmol) de sesquicloruro de etilaluminio. A 25° C. se añaden a gotas, en un plazo de 30 minutos, agitando 9,4 g (40 mmol) de éster diisopropílico de ácido diclorotitanico en 40 ml de ciclohexano. Se separa un filtro precipitando pardo. Para la reacción ulterior, se mantiene la carga 2 horas a 70° C, agitando. A continuación, se decanta la lejía-madre y se lava 4 veces el residuo de titanio, cada vez con 200 ml de aceite Diesel (de punto de ebullición 180-210° C)
- 160
- 165
- b) Obtención del producto sólido de reacción de TiCl₄ con compuestos alquílicos clorados de aluminio.
- 170 En un matraz de cuatro cuellos, de 500 c.c. se introducen con exclusión de aire y de humedad 200 ml de una fracción de aceite Diesel inerte y libre de olefinas (de punto de ebullición 180-210° C) y 37 g (150 mmol) de sesquicloruro de etilaluminio, y se añaden luego a gotas a 20° C, 38 g (=200 mmol) de TiCl₄ en un plazo de 4 horas.
- 175

338124



Se separa un fino precipitado pardo. Para la reacción ulterior, se sigue agitando 10 horas a 20° C, y luego se decanta la lejía-madre y se lava 4 veces el precipitado cada vez con 200 ml de aceite Diesel (de punto de ebullición 180 - 210° C)

180

c) Polimerización:

En un recipiente de polimerización de 10 l., se introducen con exclusión de aire y de humedad 7 l. de fracción de aceite Diesel. Luego se añade una solución de 16,8 g (140 mmol) de monocloruro de dietilaluminio en 200 c.c. de fracción de aceite Diesel (de punto de ebullición 180 - 210° C) y se calienta a 80° C. A esta temperatura se añaden 70 mmol de catalizador de titanio constituido por 20 mmol de catalizador de éster de titanio descrito bajo 1a) y por 50 mmol de $TiCl_3$ descrito bajo 1b) y se ejecuta la polimerización mediante introducción de etilano y de hidrógeno.

185

190

Después de 5 horas se descompone a 70° C, el catalizador mediante alimentación de 200 c.c. de n-butanol y se agita 3 veces con agua. Previa filtración, destilación con vapor de agua y secado, se obtienen 1800 g de polietileno de un valor η_{red} de 2,6 (medido en solución al 0,1% en xilol). El valor $U \left(\frac{M_w}{M_n} - 1 \right)$ es de 16,3.

195

Ejemplo 2

200

a) Obtención del catalizador de titanio:



338124

En un matraz de 1000 cm³, se introducen con exclusión de aire y de humedad 500 cm³ de una fracción de aceite Diesel (p.e. = 130 - 160° C) 200 mmol del TiCl₃ obtenido bajo 1b) y 19,7 g (80 mmol) de sesquicloruro de etilaluminio.

205

A 20° C. se añaden a gotas agitando, en un plazo de 60 minutos, 18,9 g (80 mmol) de TiCl₂(Oi-C₃H₇)₂ en 80 cm³ de ciclohexano.

210

Para la reacción ulterior, se mantiene la carga durante 4 horas a 70° C, y se deja reposar por la noche a temperatura ambiente. Para lavar el catalizador de titanio que se ha separado, se decanta la solución que sobrenada y se lava cuatro veces, cada vez con 400 cm³ de aceite Diesel (punto de ebullición 130 - 160° C)

215

b) Polimerización:

En un recipiente de polimerización de 10 l. se introducen con exclusión de aire y de humedad 7 l. de fracción de aceite Diesel (de punto de ebullición 130-210° C) Luego se añade una solución de 16,8 g (140 mmol) de monocloruro de dietilaluminio en 200 cm³ de aceite Diesel (punto de ebullición 130-160° C) y se calienta a 80° C. A esta temperatura, se añaden 70 mmol del catalizador de titanio descrito bajo 2a y se ejecuta la polimerización mediante introducción de etileno y de hidrógeno.

220

225

Después de 5 horas, se descompone a 70° C el catalizador mediante alimentación de 200 cm³ de n-butanol y, a continuación, se agita tres veces con agua.



338124

230 Previa filtración, destilación con vapor de agua y secado, se obtienen 2100 g de polietileno de un valor η_{red} de 2,7 (medido en solución al 0,1% en xilol). El valor $U \left(\frac{M_w}{M_n} - 1 \right)$ es de 18,4

235 Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 19 de Marzo de 1966, con el número F 48 707 IVd/39c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S
= = = = =

240 1).- Procedimiento para la obtención de poliolefinas de una distribución particularmente amplia de peso molecular y de elevada fluidez por polimerización de etileno y copolimerización de etileno con hasta un 5% en peso de buteno-1 o de propileno por el procedimiento de baja presión en disolvente inertes, con empleo de catalizadores mixtos de Ziegler constituidos por compuestos reducidos de titanio y monocloruro de dietilaluminio como activador, regulandose con hidrógeno el peso molecular, caracterizado por emplearse como compuesto reducido de titanio una mezcla de compuestos de titanio constituida por

- 250 a) 1 parte del producto sólido de reacción de $TiCl_4$ con compuestos clorados de alquilaluminio, y por
b) 0,1 - 0,4 partes del producto sólido de reacción de $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$ ($n=1-3$, R= isopropilo o isobutilo) con



338124

255

monocloruro de dietilaluminio o sesquicloruro de etilaluminio.

260

265

2).- Procedimiento para la obtención de poliolefinas de una distribución particularmente amplia de peso molecular y de elevada fluidez, según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como compuesto reducido de titanio un producto de reacción obtenido adicionando una parte del producto sólido de reacción de $TiCl_4$ con compuestos clorados de alquilaluminio con 0,05 - 2,5 partes de sesquicloruro de etilaluminio, y añadirse a gotas a esta suspensión la solución de 0,1 - 0,5 partes de un éster de ácido halógeno-ortotitánico de la fórmula general $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$ ($n= 1-3$ R= isopropilo o isobutilo) en un disolvente inerte, a temperaturas de $0^\circ - 120^\circ C$, y preferiblemente de $20^\circ - 80^\circ C$.

270

275

280

3).- Procedimiento para la obtención de poliolefinas de una distribución particularmente amplia de peso molecular y de elevada fluidez, según las reivindicaciones 1) y 2) caracterizado por emplearse como compuesto reducido de titanio un producto de reacción obtenido adicionandose 1 parte del producto sólido de reacción de $TiCl_4$ con compuestos clorados de alquilaluminio con 0,1 - 2,5 partes de monocloruro de dietilaluminio y añadiendose a gotas a esta suspensión la solución de 0,1 - 0,5 partes de un éster de ácido halógeno-ortotitánico de la fórmula general $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$ ($n= 1-3$, R = isopropilo o isobutilo) en un disolvente inerte, a temperaturas de $0^\circ - 120^\circ C$, y preferiblemente de $20^\circ - 80^\circ C$.



338124

4).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIO-
LEFINAS DE UNA DISTRIBUCION PARTICULARMENTE AMPLIA DE PE-
SO MOLECULAR"

285

Esta Memoria consta de 13 hojas foliadas y me-
canografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 16 de Marzo de 1957

ba
