



3 3 9 8 9 7

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLCHAFT, vormals Meister
Lucius & Brüning de nacionalidad alemana, residente
en Frankfurt (Main) (Republica Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIOLEFINAS CON
AMPLIA DISTRIBUCION DEL PESO MOLECULAR"

Memoria Descriptiva

Se sabe que el etileno se puede polimerizar a
presiones bajas con compuestos orgánicos de aluminio y
compuestos de titanio para obtener polietileno.

Un sistema catalizador técnicamente importante
consiste



339897

- a) en el producto sólido de la reacción de $TiCl_4$ con compuestos clorados de alcoholaluminio como monocloruro de dietilaluminio o sesquicloruro de etilaluminio, y
- b) en monocloruro de dietilaluminio como activador. Para la regulación del peso molecular se utiliza el hidrógeno.

10

Según la Memoria de la patente alemana nº 1.049.584, la reacción de $TiCl_4$ y compuestos orgánicos de aluminio puede llevarse a cabo en el amplio campo de temperaturas que va de -50° a $+150^\circ$ C.

15

El polietileno fabricado con ayuda de este sistema catalizador posee una distribución relativamente amplia de peso molecular.

La distribución del peso molecular influye especialmente sobre el comportamiento del flujo en estado fundido. Ampliando la distribución del peso molecular puede aumentarse la velocidad de flujo de la masa fundida. Al elaborar por extrusión, se prefieren por consiguiente en muchos casos, a causa de la mayor velocidad de flujo, los polímeros con amplia distribución del peso molecular a los polímeros con distribución más restringida del peso molecular. Sin embargo, una mayor velocidad de flujo puede obtenerse también empleando polímeros de menor peso molecular. No obstante, a veces se menoscaban las propiedades mecánicas que dependen del peso molecular.

20

25

30



339897

Según la memoria de la patente belga nº 655.984, se obtienen polímeros con amplia distribución del peso molecular en la polimerización en al menos dos zonas o reactores en los que se mantienen condiciones de reacción distintas, como cantidades diferentes de reguladores, como el hidrógeno, o distinta concentración del catalizador. De acuerdo con una proposición que no pertenece al estado de la técnica, se obtiene un polietileno con amplia distribución del peso molecular si, como componente que contiene titanio, se emplea una mezcla de compuestos de titanio trivalente que se preparan por reducción de $TiCl_4$ y $Ti(OR)_2Cl_2$ mediante compuestos orgánicos de aluminio clorados.

El objeto del presente invento lo constituye un procedimiento para la fabricación de poliolefinas con una distribución muy amplia del peso molecular ($\frac{M_w}{M_n} - 1 > 9$) y gran capacidad de fluencia por polimerización de etileno solo o de etileno con hasta 5% en peso de buteno-(1) o propileno según el procedimiento de baja presión en un disolvente inerte, empleando catalizadores mixtos de Ziegler consistentes en compuestos de titanio reducidos y monocloruro de dietil-aluminio, como activador, regulándose el peso molecular por medio de hidrógeno, que se caracteriza porque como compuestos de titanio reducidos se emplea una mezcla de compuestos de titanio trivalente consistente en



339897

- 55 a) 1 parte del producto sólido de reacción de tetracloruro de titanio con compuestos clorados de alcohol-aluminio, preparado a -20° a $+25^{\circ}$ C. y
- b) 0,1 - 1 parte del producto de reacción sólido de tetracloruro de titanio con compuestos clorados de alcohol-aluminio, preparado de 30 a 100° C.
- 60

Para la preparación del catalizador de titanio de acuerdo con el invento se puede mezclar una parte del producto de reacción sólido de tetracloruro de titanio con compuestos de alcohol aluminio clorados, preparado a -20

65 hasta $+25^{\circ}$ C, suspendido en un disolvente inerte, con 0,1 - 1 parte del producto de reacción sólido de tetracloruro de titanio con compuestos clorados de alcohol aluminio, preparado a 30 - 100° C, suspendido en un disolvente inerte, y emplear esta mezcla en la polimerización.

70 La preparación del compuesto de titanio reducido se realiza de la manera conocida en un disolvente inerte, en especial, en hidrocarburos saturados, como hexano, heptano, o fracciones de aceite Diesel hidrogenadas de la gama de ebullición de 140 a 220° C, haciendose gotear el tetracloruro de titanio sin diluir, o disuelto en el disolvente inerte, en una solución del compuesto halogenado orgánico de aluminio en el disolvente inerte o, a la inversa, la solución del compuesto orgánico de aluminio halogenado se incorpora a gotas en la solución de tetracloruro de

75



339897

80 titanio. Como compuestos halogenados orgánicos de aluminio
se emplean de preferencia monocloruro de dietilaluminio o
sesquicloruro de etilaluminio (una mezcla equimolecular de
monocloruro de dietilaluminio y dicloruro de etilaluminio)
La relación molar $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ a TiCl_4 debe ascender a 0,5
85 - 1,0.

De manera conocida, la polimerización se lleva
a cabo en dispersantes inertes, tales como hexano, ciclo-
hexano o fracciones de aceite diesel hidrogenado de la men-
cionada gama de ebullición, a temperaturas entre 50 - 120° C,
90 de preferencia de 70-85° C., y a presiones de 1 -20 atmós-
feras, preferiblemente 1-6 atmósferas.

Como compuesto clorado orgánico de aluminio entra
en consideración para la polimerización el monocloruro de
dietil-aluminio.

95 Como olefinas gaseosas se emplean etileno o mez-
clas de etileno con hasta 5% en peso de buteno-(1) o propi-
leno.

La regulación del peso molecular se realiza de
manera conocida mediante hidrógeno.

100 Las poliolefinas obtenidas poseen una distribu-
ción especialmente amplia del peso molecular; por consi-
guiente, la masa fundida de polímero posee una notable ca-
pacidad de fluencia y, por tanto, es especialmente apropia-
da para su elaboración por extrusión. Los cables, frascos,
105 etc. obtenidos muestran sobresalientes propiedades técnicas
de empleo.



339897

Como medida de la amplitud de la distribución del peso molecular se utiliza el grado de la falta de uniformidad molecular (valor U) definido por G.V. Schulz, J. makrom. Gh. 1, 131 (1943) como la relación $\frac{M_w}{M_n} - 1$.

110

El polietileno preparado a título comparativo con un sistema catalítico consistente en

- a) el producto sólido de reacción de tetracloruro de titanio con compuestos clorados de alcohol aluminio, a 20° C., y
- b) monocloruro de dietilaluminio como activador, muestra, con un valor η_{red} de 2,7 (medido en solución al 0,1% en xilol) un valor U de 6-8.

115

Si, a título comparativo, el compuesto de titanio reducido se prepara a 50 o 70°, entonces, al activar la polimerización con monocloruro de dietilaluminio, se obtiene un polietileno que, con el mismo peso molecular, muestra el mismo grado de falta de uniformidad molecular.

120

Por el contrario, con la mezcla de acuerdo con el invento, obtenida a partir de los compuestos de titanio tri-valente, que consiste en

125

- a) 1 parte del producto de reacción sólido, preparado a -20° hasta +25° C., de tetracloruro de titanio con compuestos clorados de alcoholaluminio y



339897

- 130 b) 0,1 - 1 partes del producto de reacción, preparado a
30 - 100° C. de tetracloruro de titanio, con compuestos
clorados de alcoholaluminio se obtienen, en presencia
de monocloruro de dietilaluminio como activador, polie-
tilenos o copolímeros del etileno con hasta 5% en peso
135 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 27.

Es sorprendente y no era de prever por el técnico,
que la amplia distribución del peso molecular que se obtie-
140 ne con el sistema catalizador consistente en el producto só-
lido de reacción de tetracloruro de titanio con compuestos
clorados de alcoholaluminio, realizándose la reacción en la
amplia gama de temperaturas de -20 a +100° C., con monclo-
ruro de dietilaluminio como activador, puede ampliarse to-
145 davía considerablemente si, como compuesto de titanio redu-
cido, se emplea una mezcla, en la composición de acuerdo
con el invento, de producto sólidos de reacción, preparados
en diversos márgenes de temperatura, de tetracloruro de ti-
tanio con compuestos clorados de alcoholaluminio en combina-
150 ción con monocloruro de dietilaluminio en calidad de acti-
vador.

El gran avance técnico del procedimiento de acuer-
co con el invento para la fabricación de poliolefinas con



339897

155 distribución muy amplia del peso molecular estriba en que, durante la polimerización, no es necesario realizar modificaciones de las condiciones de polimerización, tal como se describe en la memoria de la patente belga nº 655.984 y, por consiguiente, queda garantizada una realización continua y sencilla del procedimiento.

160 Ejemplos de ensayo

1) a) Preparación del producto de reacción sólido de tetracloruro de titanio con sesquicloruro de etilaluminio a 20°C.

165 En un matraz de cuatro bocas, de 500 c.c. con exclusión del aire y de la humedad, se disponen 200 ml. de una fracción de aceite Diesel, inerte, exenta de olefinas, de gama de ebullición 180 - 210°C y 37 g. (150 mmoles) de sesquicloruro de etil aluminio y, a 20°C, se añaden a gotas en el espacio de cuatro horas 38 g. (200 mmoles) de tetracloruro de titanio. Se separa un precipitado pardo fino. Para
170 reacción posterior se sigue agitando durante 10 horas a 20°C y luego se decantan las aguas madres y el precipitado se lava cuatro veces, cada vez con 200 ml. de aceite Diesel.

b) preparación del producto de reacción sólido de tetracloruro de titanio con sesquicloruro de etil-aluminio a 50°C.

175 La reacción se lleva a cabo como se ha indicado en a) pero a 50°C.

c) preparación del producto de reacción sólido de tetracloruro de titanio con sesquicloruro de etilaluminio a 0°C.

La reacción se lleva a cabo como se ha indicado en a) pero a 0°C



339897

180 d) polimerización.

En un recipiente de polimerización de 10 litros, excluyendo el aire y la humedad, se disponen 7 litros de una fracción de aceite Diesel (gama de ebullición 180 - 210° C.) A continuación se añade una solución de 16,8 gramos (140 milimoles) de monocloruro de dietilaluminio en 200 c.c. de fracción de aceite Diesel y se calienta a 80° C. A esta temperatura se añaden las cantidades indicadas en la tabla de los catalizadores de titanio preparados según a-c y se lleva a cabo la polimerización introduciendo etileno e hidrógeno. Después de 5 horas, se descompone el catalizador a 70° C. por adición de 200 c.c. de butanol normal y se separa agitando tres veces con agua.

Después de filtración, destilación en vapor de agua y secado, se obtienen las cantidades de polietileno indicadas en la tabla.

Los pesos moleculares (η_{red} medidos en solución al 0,1% en xilol) así como los calores U, pueden verse por la tabla. Al elaborar frascos con estos polietilenos, los polietilenos obtenidos en presencia de mezclas de catalizadores de tricloruro de titanio preparados a diferentes temperaturas, se caracterizaron por una gran capacidad de fluencia y los frascos mostraron una superficie lisa exenta de grano.

| Ensayo | TiCl_3 0.2 C | Preparado a 20° C | Preparado a 50° C | Rendimiento en gr. | η red | $\frac{U-Mw}{Mn}$ | Superficie de los frascos |
|--------|--------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|------------|-------------------|------------------------------|
| 1 | - | 70 mM | 30 mM | 2092 | 2,7 | 15,3 | lisa, sin gran |
| 2 | - | 60 mM | 40 mM | 2388 | 2,69 | 14,7 | " |
| 3 | - | 50 mM | 50 mM | 2000 | 2,8 | 14,3 | " |
| 4 | 80 mM | - | 20 mM | 2125 | 2,64 | 15,0 | " |
| 5) | 100 mM | - | - | 2308 | 2,4 | 6,2 | áspera, granule |
| 6) | - | 100 mM | - | 2230 | 2,7 | 7,3 | " |
| 7) | - | - | 100 mM | 1412 | 3,0 | 7,1 | " |

339897



5, 6, 7) ensayos comparativos.



339897

215 Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 30 de Abril de 1966 con el número F 49 074 IVa/39 c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

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

=====

1).- Procedimiento para la fabricación de poliolefinas con distribución especialmente amplia del peso molecular y con gran capacidad de fluencia, por polimerización de etileno o copolimerización de etileno con hasta 5% en peso de buteno-(1) o propileno según el procedimiento de baja presión en disolventes inertes, empleando catalizadores mixtos de Ziegler consistentes en compuestos de titanio reducidos, preparados por reacción de tetracloruro de titanio en disolventes inertes a temperaturas de -20º a +100º C. y extracción del producto sólido de reacción por lavado, y

225
230

- 235
- a) 1 parte del producto sólido de reacción, preparado a -20 hasta +25º C, de tetracloruro de titanio con compuestos clorados de alcohol-aluminio y
 - b) 0,1 a 1 parte del producto sólido de reacción, preparado a 30-100º C, de tetracloruro de titanio con compues-



339897

240 tos clorados de alcohol-aluminio.

2).- Un procedimiento según la reivindicación 1) caracterizado porque como compuesto clorado de alcoholaluminio se emplea monocloruro de dietilaluminio.

245 3).- Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque como compuesto clorado de alcoholaluminio se emplea sesquicloruro de etilaluminio.

4).- Un procedimiento según la reivindicación 1) caracterizado porque la relación molar de monocloruro de dietilaluminio a tetracloruro de titanio asciende a 0,5 - 1,0.

250 5).- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIOLEFINAS CON AMPLIA DISTRIBUCION DEL PESO MOLECULAR"

Esta Memoria consta de 12 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 27 de Abril de 1967