

361006



1968

SECCION TECNICA
REGISTRACION I.P.C.
CLASE C 08
CLASE F

CERTIFICADO DE ADICION

a favor de:

"FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt / Main (República Federal Alemana), por:

"PERFECCIONAMIENTOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 343.722 por PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIOLEFINAS".

Memoria descriptiva

Constituye el objeto de la Patente Principal nº 343.722 un procedimiento de polimerización de etileno o de mezclas de etileno con hasta un 10 % en peso de alfa-olefinas superiores con 3 a 15 átomos de carbono en solución, suspensión o en fase gaseosa, a temperaturas de 20º



1968

a 250° C., con un catalizador mixto constituido por un compuesto clorado de titanio trivalente y por un compuesto orgánico de aluminio y con regulación mediante hidrógeno del peso molecular medio, caracterizado por ejecutarse la polimerización a presiones inferiores a 10 atmósferas relativas, y preferiblemente de 2 a 6 atmósferas relativas, con empleo de 0,05 a 0,3 mmol cada litro de agente de dispersión o de solución, y respectivamente cada 0,5 l. de volumen de reactor, de un compuesto clorado de titanio trivalente, y 0,1 a 3,0 mmol de aluminio, por litro de agente de dispersión o de solución o de volumen de reactor, de un compuesto orgánico de aluminio, empleando como compuesto orgánico de aluminio:

1. Hidrocarburos de aluminio de la fórmula AlR_3 , donde R es un resto de hidrocarburo con 4 a 40 átomos de carbono, y preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, o

2. Productos de transformación de trialquilos de aluminio o hidruros de alquil-aluminio con diolefinas que contienen 4 a 20 átomos de carbono, como isoprenilo de aluminio, y regulando con hidrógeno el peso molecular medio.

En el procedimiento se produce, mediante muy poco catalizador de titanio en combinación con organilos de aluminio libres de halógeno, tanto polímero que no es ya necesaria la eliminación de los restos de catalizador des -



1968

pués de la polimerización, por lo cual se consigue una no
table simplificación de procedimiento en comparación con
el procedimiento de baja presión, corriente en la técnica.

35 Un rendimiento de catalizador posiblemente ele-
vado, expresado en kgs. de polímero cada 1 mmol de com -
puesto de titanio, repercute favorablemente en una menor
coloración del polímero y en una menor corrosión de las
máquinas de elaboración.

40 En la polimerización en suspensión y en fase ga
seosa se obtiene empleando los catalizadores de titanio
descritos en la Patente Principal nº 343.722, un polímero
de grano relativamente basto, de una distribución granulo
métrica amplia, comprendida entre 50 y 2.000 μ , cuyo má-
ximum se encuentra, según el rendimiento de catalizador,
45 aproximadamente a 300 - 700 μ . Esta estructura de gránu -
los es inadecuada para distintas formas de elaboración ul-
terior. Según los fines de aplicación, se necesitan una
vez polímeros más o menos finamente granulados, pero otra
vez también polímeros de gránulos relativamente bastos y
50 de un elevado peso aparente en polvo. Los polímeros bas -
tos de poliolefina, de un tamaño máximo de gránulos supe-
rior a 500 μ , no pueden, por ejemplo, ser homogeneizados
sino muy mal, o no pueden serlo del todo, en lecho fluidi-
zado y mezclados así con adiciones como estabilizadores,
55 lubricantes o pigmentos colorantes. También el transpor



te neumático es más difícil que en el caso de polímeros finamente granulados.

60 Los polímeros de etileno de elevado peso molecular, de una viscosidad específica reducida superior a 10 (medida a 135° en solución de decalina al 0,03 %) poseen una elevada resistencia a los choques y a la flexión, un desgaste mecánico mínimo y una estabilidad al calor relativamente buena. A base de estas propiedades, poseen interesantes campos técnicos de aplicación, ejecutándose la elaboración por prensado en frío de polvo y
65 sinterización por fusión subsiguiente o por extrusión. Así pueden obtenerse placas, barras y cuerpos porosos muy resistentes a los choques, como por ejemplo placas filtrantes, o también productos semielaborados que pueden ser acabados de elaborar con arranque de viruta. Para la
70 elaboración de polietileno de baja presión de elevado peso molecular son adecuados especialmente los productos de un tamaño de gránulo relativamente pequeño. Para la obtención de placas porosas y de tubos, así como de placas prensadas y barras de extrusión coloreadas de manera
75 homogénea con pigmentos orgánicos, se emplean en la técnica polímeros en polvo de una distribución granulométrica de 25 - 300 μ con un máximo de aproximadamente 150 μ . Los polímeros con proporciones de gránulos bastos dignas
80 de mención, de un diámetro de más de 300 μ , no pueden



C. 1968

ser teñidos de manera homogénea en la elaboración mencionada ni prensados en placas porosas interesantes desde el punto de vista técnico de su aplicación.

85 Para la elaboración directa por extrusión o inyección de polvos de polietileno de peso molecular relativamente bajo, de un valor RSV (viscosidad específica reducida) de 1,5 a 4,5, se prefieren, por el contrario, materiales en gránulos relativamente bastos, que ante todo no poseen proporción alguna de gránulos finos. Los
90 mismos entran mejor en las máquinas de elaboración, poseen una buena capacidad de caída, y no deben levantar polvo durante su manejo.

Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento para polimerizar etileno o mezclas de etileno con hasta
95 un 10 % en peso de alfa-olefinas superiores con 3 a 15 átomos de carbono según la Patente Principal nº 343.722, caracterizado por obtenerse el catalizador de titanio en hidrocarburos inertes por reducción de tetracloruro de titanio mediante un compuesto polímero de organoaluminio,
100 obtenido por transformación de un trialkilo de aluminio, un hidruro de dialquil-aluminio o un hidruro de litioaluminio con diolefinas, a temperaturas de -60° hasta 0° C., y preferiblemente de -50 hasta -10° C., con una relación molar entre el aluminio y el titanio de 0,3 hasta 1,5 y
105 preferiblemente de 0,4 a 1,1, agitando bien.



10. 1968

110 Se ha comprobado que, por reducción de tetraclo-
ruro de titanio a menos de 0° C. mediante alquilos políme-
ros de aluminio, pueden obtenerse catalizadores de tita-
nio que poseen una actividad de polimerización suficiente-
mente elevada para la polimerización sin subsiguiente eli-
minación de residuos de contacto y que producen, según
las condiciones de la obtención, polímeros de alfa-olefi-
nas muy finamente granulados, o también en gránulos bas-
tos, que poseen una estrecha distribución granulométrica.

115 Ha sido sorprendente, y no era previsible para
el especialista, que a temperaturas de -60° hasta 0° C.
pudieran obtenerse mediante polímeros de aluminio y dieno
- como por ejemplo isoprenilo de aluminio - suspensiones
de tricloruro de titanio a elevadas velocidades de trans-
120 formación y con elevadas transformaciones totales, ya que,
según DAS 1 183 084, la capacidad de reacción de los polí-
meros de aluminio y dieno no es tan elevada a bajas tempe-
raturas como la de los alquilos de aluminio y sólo a tem-
peraturas de 100 - 200° C. es igual a la de los trialqui-
125 los de aluminio. Por esta razón, en las Patentes estado-
unidenses 3 180 837 y 3 149 136 se describe la obtención
de catalizadores de polimerización de polímeros de alumi-
nio y dieno y de halogenuros de metales pesados a tempera-
turas de 0 a 300° C., y preferiblemente de 100 a 300° C.,
130 para que puedan alcanzar su actividad máxima de polimeri-



C. 1968

zación.

135 Por el procedimiento según la invención, se obtienen polímeros de alfa-olefina especialmente de gránulos finos mediante una suspensión de catalizador de titanio en partículas finas, obtenida mediante adición de tetracloruro del titanio a una solución del 10 al 50 % en peso, y preferiblemente del 20 al 40 % en peso, de isoprenilo de aluminio en hidrocarburos inertes, agitando bien a menos de 0° C.

140 Los polímeros de alfa-olefina de más basta estructura de gránulos, que no poseen o sólo poseen proporciones extraordinariamente pequeñas de finos, son obtenidos mediante suspensiones de catalizador de titanio obtenidas mediante la introducción de soluciones de un 40 a 80
145 % en peso de isoprenilo de aluminio en hidrocarburos inertes en soluciones del 10 al 60 % en peso de tetracloruro de titanio en hidrocarburos inertes a menos de 0° C.

150 Como hidrocarburos inertes se emplean en la obtención del catalizador los alifáticos o cicloalifáticos corrientes del procedimiento de baja presión.

155 Como organilos polímeros de aluminio son adecuados los compuestos de dienos, obtenidos según las Patentes estadounidenses 3 180 837 ó 3 149 136, con 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente piperileno e isopreno, en los cuales posiblemente muchos grupos alquílicos tienen



C. 1968

que estar sustituidos por grupos diolefinicos.

La relación molar entre el aluminio y el tita -
nio depende, en general, de la temperatura de la reacción.
Para conseguir en el tiempo menor posible elevadas trans-
160 formaciones incluso a bajas temperaturas de reducción, se
elige convenientemente una relación posiblemente elevada.
Una relación demasiado elevada entre el aluminio y el ti-
tanio resulta, por otra parte, desfavorable. En lugar de
la suspensión de $TiCl_3$, de color generalmente pardo oscu-
165 ro, se obtienen entonces productos de un color pardo-ne-
gro hasta negro, especialmente durante el almacenamiento
a temperatura ambiente antes del empleo ulterior, los cua
les producen luego durante la polimerización polímeros
descolorados. Por consiguiente, según la invención, se em
170 plea una relación molar entre el aluminio y el titanio de
0,3 hasta 1,5, y preferiblemente de 0,4 hasta 1,1.

Una concentración posiblemente elevada de los
elementos que participan en la reacción en la obtención
del catalizador, repercute favorablemente en el peso apa-
175 rente posiblemente elevado, que hay que obtener, de los
polímeros. En general, existe una relación directa entre
el peso aparente del polímero y la concentración del alu-
minio y, respectivamente, del titanio en la obtención del
catalizador.

180 La reducción del tetracloruro de titanio se ve



C. 1968

rifica a temperaturas de -60 hasta 0° C., y preferiblemente a -50 hasta -10° C.

Según las condiciones de concentración y la temperatura de obtención, se obtienen partículas de catalizador de titanio relativamente gruesas o muy finas. Al bajar la temperatura, se obtienen partículas de catalizador más finas, hasta de tamaño de partícula de $5 - 15 \mu$. Tales suspensiones finamente granulosas de catalizador no se depositaban prácticamente en el hidrocarburo empleado para la obtención, o sólo se depositaban con extremada lentitud. No es necesaria una costosa separación por filtración, decantación o centrifugación con lavado subsiguiente de los productos secundarios solubles obtenidos durante la reducción. La mezcla de reducción, cuyo contenido de titanio trivalente es determinado por titulación mediante solución de sulfato de cerio tetravalente, es empleada directamente o previo almacenamiento a temperatura ambiente para la polimerización. Correspondiente suspensiones de catalizador de titanio no pueden ser obtenidas por reducción de $TiCl_4$ mediante otros compuestos orgánicos de aluminio. Así, la reducción de $TiCl_4$ con trialquilos de aluminio o hidruros alquílicos de aluminio en condiciones comparables, conduce a la obtención de productos de coloración negra que, en la polimerización, conducen a la obtención de polímeros en polvo de bajos pesos aparen-



tes, inferiores a 350 g/l, que además poseen peores propiedades de teñido. La obtención de suspensiones de $TiCl_3$ en estado de fina dispersión mediante compuestos halogenados de aluminio presenta dificultades, por cuanto la separación de los compuestos solubles halogenados no es ejecutable, o lo es sólo con grandes gastos, debido a una insuficiente sedimentación u obturación de los filtros, y el empleo directo para la polimerización conduce a un contenido de halógeno del polímero demasiado elevado y a la corrosión consiguiente.

Ejemplo 1

a) Obtención del catalizador:

En un balón de cuatro cuellos y de 4 litros, provisto de agitador, de termómetro, de embudo de goteo y de capa superior de nitrógeno, se cargan 450 g (2,5 mol de aluminio) de isoprenilo de aluminio, disueltos en 836 ml de aceite Diesel hidrogenado ($D = 0,75$, p. e. = 140 a 160° C.) (= 35 % en peso), y se enfrían agitando a -45° C. Agitando enérgicamente (500 r.p.m.), se añaden a gotas a -45°, en un plazo de 2 horas, 275 ml = 475 g. (2,5 mol) de tetracloruro de titanio. Se sigue agitando otras 8 horas a -45°, después de lo cual se alcanza una transformación del 90 % aproximadamente. Previa adición de 1 litro del disolvente frío a -40° anteriormente mencionado, se calienta la mezcla de reacción y se



C. 1968

235 agita cada vez 1 hora a -10° y 1 hora a $+20^{\circ}$. La transformación final es del 95 % aproximadamente (titulación con solución de sulfato de cerio tetravalente). Concentración: aproximadamente 0,75 mol/l. La suspensión de catalizador finamente granuloso se deposita lentamente sólo al cabo de días.

b) Polimerización:

240 En un autoclave con agitador de 150 l. se lavan con nitrógeno 100 l. de aceite Diesel hidrogenado (p.e. 140 - 160 $^{\circ}$) para eliminar el aire disuelto, se calientan a 80 $^{\circ}$ C. y se saturan con etileno e hidrógeno en una proporción tal que el contenido de hidrógeno es del 2 % en volumen en el espacio de gas. Previa adición de 36 g. de isoprenilo de aluminio (200 mmol de Al) así como de 245 7 mmol de suspensión de catalizador de titanio (obtenida según a)), se introducen agitando bien, a 85 $^{\circ}$ C., 6 kgs. de etileno por hora. Durante el transcurso de la polimerización, se alimenta hidrógeno en la cantidad necesaria para que en el espacio de gas se mantenga una 250 concentración del 2 al 3 % en volumen. En el transcurso de 7 horas, la presión de la caldera aumenta de 1 a 7 atmósferas, después de lo cual se enfría y se filtra y seca la suspensión de polímero.

Se obtienen 42 kgs. de polímero incoloro.

255 Rendimiento de catalizador: 6 kgs. por 1 mmol de com -



puesto de titanio, peso aparente: 480 g/l.

RSV (medido en una solución al 0,03 % en decahidronaftalina a 135° C.): 20.

Ceniza : \leq 300 p.p.m.

260 Distribución granulométrica establecida mediante análisis de tamizado:

< 50 μ = 1.7 %

50 - 100 μ = 7.0 %

100 - 250 μ = 90.7 %

265 250 - 500 μ = 0.5 %

500 - 1000 μ = 0.1 %

Ejemplo 2

a) Obtención del catalizador:

270 En un balón de cuatro cuellos y de 2 litros, provisto de agitador, de termómetro, de capa superior de nitrógeno y de embudo de goteo, se cargan 152 g. de isoprenilo de aluminio (0,84 mol de aluminio), disueltos en

275 815 ml. de aceite Diesel hidrogenado (D = 0,75, p.e. = 140 - 160° C.) (20 % en peso). A 0° C. se añaden a gotas en el plazo de 1 hora 220 ml = 380 g. de tetracloruro de titanio (2 mol), agitando bien (500 r.p.m.).

Para la reacción ulterior, se agita 2 horas a 0° y otras 2 horas a temperatura ambiente. La titulación de la suspensión del contacto con solución de sulfato de cerio revela una transformación del 98 %. Concentración:

280



aproximadamente 1,6 mol de tricloruro de titanio por litro. El catalizador insoluble de titanio se deposita ya a las pocas horas, de forma clara.

b) Polimerización:

285 Con 7 mmol de catalizador de titanio 2 a) se obtienen, de acuerdo con la prescripción 1 b), 42 kgs. de polímero incoloro.

Peso aparente: 380 g/l.

290 RSV (medido en una solución al 0,03 % en decahidronaftalina a 135° C.): 21.

Ceniza \leq 300 p.p.m.

Distribución granulométrica determinada por análisis de tamizado:

	< 100 μ	= 0.6 %
295	100 - 300 μ	= 13.9 %
	300 - 500 μ	= 38.0 %
	500 - 1000 μ	= 45.7 %
	1000 - 2000 μ	= 1.8 %

c) Polimerización:

300 Se ejecuta la polimerización con empleo de 17,5 mmol de catalizador de titanio 2 a) de acuerdo con la prescripción 1 b), pero con un 35 % en volumen de hidrógeno en el espacio de gas. La presión en la caldera es, en el transcurso de las 7 horas de polimerización, de 7 - 8

305 atmósferas. Rendimiento de catalizador: 2,4 kgs. por 1



1968

mmol de compuesto de titanio.

RSV (medido en una solución al 0,01 % en decahidronafta lina a 135° C.): 3,5.

Distribución granulométrica:

310	< 100 μ	= 6.2 %
	100 - 300 μ	= 34.5 %
	300 - 500 μ	= 36.8 %
	500 - 750 μ	= 17.7 %
	750 - 1000 μ	= 4.2 %
315	1000-1500 μ	= 0.6 %

Ejemplo 3

a) Obtención del catalizador:

En un balón de cuatro cuellos y de 6 litros, provisto de agitador, de embudo de goteo, de termómetro y de capa superior de nitrógeno, se cargan 950 g = 550 ml de tetra -
320 cloruro de titanio (5 mol), disueltos en 3,8 l. de aceite Diesel hidrogenado (D = 0,75, p.e. = 140 - 160° C.) (solución al 25 % en peso). Agitando vigorosamente y enfriando, se añaden a gotas a -20° C., en un plazo de 1
325 hora, 378 g. de isoprenilo de aluminio (2,1 mol de aluminio), disueltos en 162 g = 237 ml. de heptano (70 % en peso). Se sigue agitando otras 4 horas a -20° C., después de lo cual la titulación con solución de sulfato de cerio tetravalente revela una transformación del 98 %. Concen-
330 tración: 1,02 mol/litro.



C. 1968

b) Polimerización:

Con 17,5 mmol de catalizador de titanio 3 a) se obtienen analógicamente a la polimerización 2 c), en 7 horas, 42 kgs. de polímero.

335 RSV (medido en una solución al 0,01 % en decahidronaftalina a 135° C.): 3,5.

Peso aparente: 380 g/l.

Distribución granulométrica:

340 100 - 250 μ = 0.9 %
250 - 500 μ = 26.5 %
500 - 1000 μ = 71.7 %
1000 - 2000 μ = 0.9 %

c) Polimerización según 1 b):

345 RSV (medido en una solución al 0,03 % en decahidronaftalina a 135° C.) = 19.

Peso aparente: 380 g/l.

Rendimiento de contacto: 6 kgs./l mM de catalizador de titanio.

Distribución granulométrica:

350 100 - 250 μ = 1.1 %
250 - 500 μ = 7.3 %
500 - 1000 μ = 91.3 %
1000 - 2000 μ = 0.2 %

355 Esta solicitud, que corresponde a la depositada en Alemania el día 7 de diciembre de 1967, con el número



1968

F 54 236 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

=====

360 1). Perfeccionamientos en el objeto de la Patente Principal número 343.722, por Procedimiento para la obtención de poliolefinas, caracterizados por el hecho de que el catalizador de titanio es obtenido en hidrocarburos inertes, por reducción de tetracloruro de titanio mediante un compuesto polímero de organoaluminio, obtenido por transformación de un trialquilo de aluminio, un hidruro de dialquilaluminio o un hidruro de litioaluminio con diolefinas, a 365 temperaturas de -60º hasta 0º C., y preferiblemente de -50º hasta -10º C., con una relación molar entre el aluminio y el 370 titanio de 0,3 hasta 1,5, y preferiblemente de 0,4 hasta 1,1 agitando bien.

2). Perfeccionamientos según la reivindicación 1), caracterizados por el hecho de que el tetracloruro de titanio es introducido en una solución del 10 al 50 % en peso, 375 y preferiblemente del 20 al 40 % en peso, de isoprenilo de aluminio en hidrocarburos inertes, agitando bien.

3). Perfeccionamientos según la reivindicación 1), caracterizados por introducirse soluciones del 40 al 80 % en peso de isoprenilo de aluminio en hidrocarburos inertes 380 en soluciones del 10 al 60 % en peso de tetracloruro de ti-



tanio en hidrocarburos inertes.

4). PERFECCIONAMIENTOS EN EL OBJETO DE LA PATEN
TE PRINCIPAL NUMERO 343.722 por "PROCEDIMIENTO PARA LA OB
TENCION DE POLIOLEFINAS".

Esta Memoria consta de diecisiete hojas, folia-
das y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 5 de diciembre de 1968.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script. The signature is written over a horizontal line that extends to the left and right.