

403131

P.- 50.680

VI-Pat. Abt. Mü 6258

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

entidad alemana

Int. Cl. ² : C08F

establecida en Prinzregentenstr. 22, 8 Munich,
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIETILENO
O POLIETILENO MODIFICADO CON ESTRECHA DISTRIBU
CION DE PESOS MOLECULARES"

(Clase Internacional C08f, B01j)

403131



Es conocida la preparación de polietileno a presiones relativamente bajas con catalizadores a base de compuestos de silicio orgánicos polímeros con enlaces silicio-hidrógeno, por ejemplo metilhidrógenopolisiloxano, compuestos de los subgrupos IV hasta VI del Sistema Periódico, por ejemplo tetracloruro de titanio o mezclas de tetracloruro de titanio y ésteres de ácido orto-titánico, y compuestos de aluminio, por ejemplo cloruro de aluminio (véase memoria de patente alemana federal 1.191.105). De acuerdo con este procedimiento, se obtiene un polietileno con una distribución de pesos moleculares especialmente ancha. De acuerdo con la memoria de patente alemana federal 973.626 y las DAS 1.012.460 y 1.016.022 se utilizan para la polimerización de etileno catalizadores a base de alcoholos de aluminio o compuestos de aluminio e hidrógeno tales como trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o hidruro de dietilaluminio, y compuestos de titanio, tales como tetracloruro de titanio (catalizadores de Ziegler). El polietileno obtenido de este modo también está distribuido de modo ancho y posee la desventajosa propiedad de resultar en forma de producto poco coherente y frecuentemente fibroso, el cual antes de la transformación en estado plástico debe ser so-

19.4.72

403 131

24



metido indispensablemente a una densificación. Los catalizadores de Ziegler citados son además relativamente inestables y pierden actividad con rapidez (I: N. Meskova, Plast. massy (1963) Números 7,9 -
5 12 = Hochmolekularbericht 1963, número 21, 2878; y además patente de los Estados Unidos 3.065.220, columna 4).

De acuerdo con Wesslau, Makromolekulare Chemie, 26 (1958), 102-118 y la memoria de patente
10 alemana federal 1.117.875, mediante introducción de grupos alcoxí en sistemas de catalizadores de Ziegler se hace posible preparar polietilenos con estrecha distribución de pesos moleculares (por ejemplo con un catalizador mixto a base de sesquicloruro de al-
15 cohilaluminio y ésteres de ácidos monocloro- y dicloro-orto-titánicos). Estos sistemas de catalizadores, en comparación con los sistemas puramente de Ziegler, especialmente cuando se polimeriza en presencia de hidrógeno en calidad de agente regulador
20 del peso molecular, exigen el empleo de una cantidad más elevada de catalizador, por ejemplo de 37 g/kg de polietileno, lo cual influye de modo desventajoso en lo que se refiere al gasto para efectuar la purificación del polietileno.

25 Además de ello se conocen también catalizado

403 131



5 dores a base de compuestos orgánicos de silicio, al-
coholos de aluminio y compuestos de titanio para la
polimerización de etileno y alfa-olefinas. De acuer-
do con la memoria de patente británica 1.016.512 se
emplean las tres clases de sustancias sin previa
reacción "in situ" para la polimerización, formándose
evidentemente a la vez diferentes sistemas de ca-
talizador, a causa de las diferentes velocidades de
reacción del alcoholo de aluminio con compuestos de
10 titanio, por un lado, y del compuesto orgánico de si-
licio con compuestos de titanio, por otro lado. Con
estos catalizadores se obtienen polímeros que contie-
nen silicio con una distribución ancha de pesos mo-
leculares.

15 Asimismo, de acuerdo con el procedimien-
to de la memoria de publicación alemana 1.936.205 se
preparan catalizadores a base de estas tres clases
de sustancias. En este modo de trabajo, sin embargo,
primero se aísla un alumosiloxano y éste se hace
20 reaccionar luego con un compuesto de titanio. Desde
luego, con dichos catalizadores se pueden preparar
polietilenos de distribución estrecha, pero la pre-
paración del catalizador es muy costosa. Además de
ello, el alumosiloxano aislado en una primera fase
25 de reacción, obtenido de la reacción entre metilhi-

19.4.72

403 131



drógenopolisiloxano y trietilaluminio no forma con
compuestos de titanio, evidentemente, un cataliza-
dor demasiado activo, dado que es necesaria una rei-
terada activación. Los siloxanos de bajo peso mole-
5 cular, también empleados para la preparación de alu-
mosiloxanos, tales como por ejemplo tetrametildisi-
loxano o metilhidrógenotetrasiloxano cíclico, así
como el muy inestable dietilhidrógenosilanol, se pue-
den preparar en forma pura sólo de manera muy costo-
10 sa y prácticamente no se pueden adquirir en el co-
mercio.

Se ha encontrado ahora un procedimiento
para la preparación de polietileno o de polietileno
modificado con distribución estrecha de pesos mole-
15 culares por medio de polimerización de etileno o mez-
clas de etileno y hasta 10% en moles de una alfa-ole-
fina con 3 a 8 átomos de carbono a presiones de 1 a
100 atmósferas y temperaturas de 50 a 120°C con uti-
lización de catalizadores a base de compuestos de
20 silicio orgánicos polímeros con enlaces de silicio-
-hidrógeno, compuestos orgánicos de aluminio y com-
puestos de metales de los subgrupos IV a VI del Sis-
tema Periódico, con el cual se evitan las desventa-
jas especificadas del estado conocido de la técnica.
25 El procedimiento está caracterizado porque se emplea

403 131



un catalizador que se forma por reacción de
A) un producto de reacción preparado como máximo a
120°C a base de un mol de trialcoholaluminio con
grupos alcohol que tienen una longitud de cadena
de 2 a 8 átomos de carbono, y 1 a 2 moles de hidró-
genopolisiloxano con una viscosidad de 5 a 100 cSt
(a 25°C) con unidades de la fórmula general



en que R puede ser un radical alcohol con 1 a 6
átomos de carbono, un radical arilo o un radical
cicloalcohol y los átomos de silicio situados en
los extremos de la cadena siloxano están saturados
por R, hidrógeno o como máximo por un grupo hidroxilo
por cada átomo de silicio, con

20 B) un compuesto de la fórmula general $\text{Ti X}_{4-n} (\text{OR}')_n$,
 $\text{VO X}_{3-n} (\text{OR}')_n$, ó $\text{VX}_{4-n} (\text{OR}')_n$, en que n puede ser un
número entre 0,1 y 2, y X significa halógeno, así como R'
significa un radical alifático con 1 a 8 átomos de
carbono, lineal, ramificado o cíclico, o mezclas de
los compuestos de titanio y vanadio antes citados

25
23.5.72

403 131



a -50 hasta 100°C, preferiblemente de 20 a 80°C.

La reacción de hidrógenopolisiloxanos y trialcohilos de aluminio se desarrolla con mucha rapidez bajo condiciones suaves y, sorprendentemente, de modo casi cuantitativo. La preparación del catalizador empleado de acuerdo con el invento exige por lo tanto sólo un pequeño gasto.

Las ventajas esenciales en comparación con la preparación, necesaria de acuerdo con el estado conocido de la técnica (memoria de publicación alemana 1.936.205), de alumosiloxanos definidos, consisten en que el producto de reacción A) empleado de acuerdo con el invento se puede obtener como máximo a 120°C, bajo la presión normal, así como en corto tiempo, y además de ello no es necesario ningún tratamiento, por ejemplo una destilación en vacío. Además, la totalidad de la masa de reacción puede ser utilizada para reaccionar con el componente B). Dado que el peso del producto A) obtenido corresponde casi a la suma de los pesos de los compuestos empleados, lo cual no podía esperarse según el estado conocido de la técnica, es posible una utilización casi total de los productos de partida.

Con el ejemplo de la reacción de trietilaluminio y metilhidrógenopolisiloxano se explican las diferencias con relación al estado conocido de la téc-

403131



nica:

Preparación del pro- Memoria de publi-
ducto empleado según cación alemana.
el invento 1.936.205, Ejemplo 4.

Peso de componentes emplea- dos	1,5 kg	34,5 kg
Temperatura, °C	70	120
Tiempo, horas	3	24
Presión, atmósferas	presión normal	1,8
Reacción	continua o disconti- nua	sólo discontinua
Disolvente	ninguno	heptano
Tratamiento	ninguno	destilación en vacío
Rendimiento % (referido a la suma de las sustan- cias de partida)	98 - 99	70
Formación de cataliza- dor con compuestos de titanio	directa en una simple y sencilla reacción	solo después de sepa- ración y reiterada activación

20 La reacción entre trialcoholaluminio e hi-
drógenopolisiloxano transcurre de modo exotérmico y
hace preciso un intenso enfriamiento. Preferiblemen-
te se trabaja a temperaturas entre 60 y 90°C, pudien-
do realizarse la reacción tanto de modo continuo co-
mo también de modo discontinuo. La proporción molar
de trialcoholaluminio/hidrógenopolisiloxano es la me-
25 de encontrar también algo por debajo de este valor,

19.4.72

403131



por ejemplo en 0,75. Se obtienen masas de reacción líquidas, ligeramente viscosas que son sensibles al aire y a la humedad, pero que ya no son autoinflamables, no contienen nada de trialcoholaluminio y pueden ser almacenadas durante tiempo ilimitado a la temperatura ambiente bajo gas inerte, tal como nitrógeno o argón. En la reacción de formación de catalizador y en calidad de componentes de catalizador se comportan de diferente modo y de manera más ventajosa (mayores rendimientos, distribución más estrecha de pesos moleculares) que los trialcoholos de aluminio o que el alumosiloxano utilizado de acuerdo con el procedimiento de la memoria de publicación alemana 1.936.205. Por otro lado, el producto de reacción A) es esencialmente más reactivo que el metilhidrógenopolisiloxano o que el producto de reacción de éste con cloruro de aluminio.

Preferiblemente, el producto de reacción A) se prepara a partir de 1 mol de trietilaluminio y 1 a 1,2 moles de metilhidrógenopolisiloxano con una viscosidad de 20 a 40 cSt (a 25°C).

En cuanto a trialcoholos de aluminio con grupos alcohol que tienen una longitud de cadena de 2 a 8 átomos de carbono, se pueden utilizar por ejemplo los que poseen grupos etilo, propilo, isopro

403131



pilo, butilo, isobutilo, 2-etilhexilo o n-octilo.
La mayor parte de las veces se prefiere el trietil
aluminio. Hidrógenopolisiloxanos apropiados son, por
ejemplo, metilhidrógenopolisiloxanos que están blo-
5 queados terminalmente con grupos trimetilsililo y
tienen una viscosidad de 20 a 40 cSt (a 25°C), etil
hidrógenopolisiloxanos, bloqueados terminalmente
igual que arriba, con una viscosidad de 25 a 40
cSt (a 25°C), fenilhidrógenopolisiloxanos bloquea-
10 dos terminalmente con grupos trifenilsililo y una
viscosidad de 45 a 70 cSt (a 25°C), o 1,1,3,5,7,9,11,
13,13-nonametildeptasiloxano lineal con una viscosi-
dad de 5 cSt (a 25°C). Preferiblemente se emplean
los metilhidrógenopolisiloxanos que se pueden adqui-
15 rir en el comercio, con una viscosidad de 25 a 35
cSt (a 25°C) que están en lo esencial bloqueados ter-
minalmente con grupos trimetilsililo y tienen un
contenido de grupos hidroxilo de 0,05 a 0,2, preferi-
blemente de 0,1% en peso.

20 Para la formación del catalizador, el pro-
ducto de reacción A) es hecho reaccionar con el com-
ponente B). Esto se efectúa la mayor parte de las ve-
ces, para lograr un mezclado a fondo mejor, en pre-
sencia de pequeñas cantidades de disolventes iner-
25 tes, como n-hexano, n-heptano, iso-octano, ciclohe-

403 131

24



xano, metilciclohexano, benceno, tolueno o xileno.

Por cada mol de hidrógenopolisiloxano se utilizan
0,2 a 2 moles de compuestos de elementos de los sub
grupos o mezclas de éstos (componente B). Los com-

5

puestos halogenados de los elementos de los subgru
pos son la mayor parte de las veces compuestos clo
rados y bromados. Ejemplos del componente B) son

compuestos individuales tales como $TiCl_3OR'$, -

$TiCl_2(OR')_2$, $VOCl_2(OR')$, $VOCl(OR')_2$, $VCl_3(OR')$

10

o mezclas de reacción de $TiCl_4$, $TiBr_4$, $TiCl_3(OR')$,

$TiCl_2(OR')_2$, $TiCl(OR')_3$, $Ti(OR')_4$, $VOCl_3$, VCl_4 ,

$VOCl_2(OR')$, $VOCl(OR')_2$, $VO(OR')_3$, $VCl_3(OR')$,

$VCl_2(OR')_2$ en que R' significa radicales alifáticos

lineales, ramificados o cíclicos con 1 a 8 átomos de

15

carbono. Las mezclas de reacción a base de los compues

tos individuales son preparadas convenientemente por

corto calentamiento de los componentes a 40 hasta 60°C

en un poco de disolvente inerte (reacción de equili-

brado). Preferiblemente, en calidad de componente

20

B) se emplean ésteres de ácido tricloro-orto-titáni-

co, especialmente tricloro-titanato de n-propilo o

un producto de reacción de 3 moles de tetracloruro

de titanio y 1 mol de titanato de tetra-n-propilo.

Además, se pueden utilizar de modo ventajoso también,

25

23.5.72

403 131



por ejemplo, mezclas o productos de reacción de tetra-
cloruro de titanio, ésteres de ácido clorotitánico
y/o ortoésteres titánicos, si por medio de la elec-
ción de las proporciones molares de estos compuestos
5 están presentes en la mezcla, junto con ésteres de
ácido triclorotitánico, también tetracloruro de ti-
tanio o ésteres de ácido diclorotitánico. En este ca-
so, sin embargo, las proporciones de compuesto de te-
tracloruro o de dicloruro no deberán exceder de 70%
10 en peso en la mezcla con el compuesto triclorado.
Preferiblemente, en este caso, se utiliza un produc-
to de reacción a base de tetracloruro de titanio y
titanato de tetra-n-propilo, o mezclas de tetracloru-
ro de titanio y tricloro-titanato de n-propilo o de
15 tricloro-titanato de n-propilo y dicloro-titanato de
di-n-propilo, en las cuales las proporciones de te-
tracloruro de titanio o de dicloro-titanato de di-n-
propilo no exceden de 70% en peso.

La polimerización del etileno se puede lle-
20 var a cabo a la presión normal o a presiones más ele-
vadas, hasta de 100 atmósferas, preferiblemente a 5
hasta 20 atmósferas. Las temperaturas de polimeriza-
ción se encuentran entre 50 y 120°C, preferiblemente
entre 60 y 90°C. La realización puede efectuarse de
25 modo discontinuo o continuo. En general se trabaja en

403 131

24 MAR



5 suspensión y se emplean disolventes inertes, tal como se indican arriba para la preparación del catalizador. Con ayuda de un apropiado aparato de lecho fluidificado se puede polimerizar también en fase gaseosa, siendo necesarias ventajosamente sólo muy pequeñas cantidades de disolventes, a saber para la dosificación del catalizador en forma de suspensión.

10 Para la regulación del peso molecular de los polímeros se pueden modificar la temperatura de polimerización, la cantidad de catalizador y/o el contenido de OR' en el catalizador. Además de ello, la preparación del polietileno o del polietileno modificado se puede efectuar en presencia de hidrógeno, pudiéndose emplear hasta 10% en volumen de hidrógeno, referido al etileno introducido.

15 En calidad de alfa-olefinas con 3 a 8 átomos de carbono se pueden emplear juntamente con etileno, por ejemplo, propileno, buteno-1, 3-metilbuteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, hepteno-1 y octeno-1 o sus mezclas. Se obtienen entonces polietilenos modificados, que en comparación con el polietileno puro tienen una densidad reducida.

20 Los polietilenos y polietilenos modificados con diferentes pesos moleculares y diferentes densi-

25



5 dades, susceptibles de ser preparados de acuerdo con el procedimiento del invento muestran una estrecha distribución de pesos moleculares y una tenacidad correspondientemente más elevada que polímeros con el mismo peso molecular pero con distribución más ancha de pesos moleculares.

10 Como medida de la distribución de pesos moleculares se indica usualmente la expresión U (heterogeneidad) = $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1$, en que los datos del promedio ponderal del peso molecular \overline{M}_w y del promedio numérico del peso molecular \overline{M}_n se han obtenido del siguiente modo:

15 a) El producto polímero es dividido en 10 a 15 fracciones mediante fraccionamiento en columna de acuerdo con P. S. Francis y otros, J. Pol. Sci., 31, 453 - 66 (1958); se determinan el peso o el porcentaje en peso así como la viscosidad específica reducida de las fracciones.

20 b) De acuerdo con H. Wesslau, Kunststoffe, 49, 230 (1959), se determinan las correspondientes viscosidades límites y

25 c) de acuerdo con L. H. Tung, High Polymers, 20, 514 (1956), se determinan a partir de éstas los correspondientes pesos moleculares viscosimétricos medios \overline{M}_v de las fracciones.

403131

24



5 d) La determinación de \bar{M}_w y \bar{M}_n se efectúa a partir de igualdades de suma según B. J. Cottam, J. of Appl. Pol. Sci. 9, 1853-62 (1965), a partir de los pesos y valores de \bar{M}_v de las fracciones individuales.

Como medida del peso molecular sirve la viscosidad específica reducida η_{red} en dl/g, medida con una concentración de 0,1 en decalina a 135°C.

10 La densidad se mide en g/cm³ en tiras obtenidas de placas comprimidas de 1 mm de espesor, de acuerdo con el método de empuje ascendente, (norma DIN 53.479, disolvente acetato de butilo, determinación a 23°C, referencia densidad del agua a 4°C = 1 g/cm³).

15 La tenacidad es medida en kpcm/cm² como tenacidad frente a la tracción por impacto con entalladura en tiras obtenidas de placas comprimidas de 1 mm (norma DIN 53.448). La densidad aparente se indica en g/litro (norma DIN 53.468).

20 Ejemplo 1.

En un matraz de 2 litros bien calentado y barrido con nitrógeno, que está provisto con agitador magnético, se disponen previamente 983 g (8,6 moles) de trietilaluminio técnico. A 20°C se comien

25

403131



za añadiendo gota a gota en total 517 g (8,6 moles) de metilhidrógenopolisiloxano ($n_D^{25} = 1,3970$; 30 cSt a 25°C; bloqueado terminalmente con grupos metilo, contenido de grupos hidroxilo 0,1% en peso).

5 La reacción es inmediatamente exotérmica con ligero desprendimiento de gases. A 55°C, se interrumpe la adición gota a gota hasta tanto que la temperatura en el matraz haya subido a 70°C. La ulterior adición del polisiloxano se efectúa entonces bajo enfriamiento a 70°C; duración total de la adición gota a gota 2 horas. Luego se calienta durante 1 hora más a 70°C. Después del enfriamiento se obtiene un líquido incoloro, ligeramente viscoso, en cantidad de 1.477,5 g (producto de reacción A), es decir 98,5%,

10 referido a la suma de las sustancias de partida. Por análisis de acuerdo con D. E. Jordan, Anal. Chemistry, 40, número 14, Diciembre 1.968, 2150, se comprueba que el producto de reacción A) no contiene nada de "aluminio activo" (trietilaluminio e hidru-

15 ro de dietilaluminio). También el comportamiento en relación con el tetracloruro de titanio permite reconocer que ya no está presente trietilaluminio libre: al añadir 0,1 ml de tetracloruro de titanio a 20 ml de solución 0,01 molar, enfriada a 0°C, de trietil-

20 aluminio en isooctano se observa una espontánea reac

25

19.4.72

403131



5 ción con formación de un depósito heterogéneo. En el ensayo comparativo con 20 ml de solución 1 molar del producto de reacción A) preparado de acuerdo con el anterior ejemplo, se observa un precipitado sólo después de haber transcurrido 5 minutos.

Si se dispone previamente el hidrógenopolisiloxano y se añade gota a gota el trietilaluminio y por lo demás se procede igual que en el Ejemplo 1), se obtienen resultados casi iguales.

10

Ejemplo 2.

15 Para la preparación continua de un producto de reacción A) a base de metilhidrógenopolisiloxano y trietilaluminio se utiliza un aparato en cascada, consistente en dos matraces de 500 ml equipados con agitación magnética y un recipiente de reserva de 2 litros.

15

20 Tal como se describe en el Ejemplo 1), en el primer matraz de reacción se preparan 200 ml de producto de reacción y el rebose es ajustado a este volumen. Luego, se añaden gota a gota a 70°C 61 ml por hora de siloxano y 139 ml por hora de compuesto de aluminio (proporción molar = 1) en proporción cuantitativa constante; el volumen de 200 ml permanece
25 constante por medio del rebose. En el segundo matraz

403131



de reacción, cuyo volumen es ajustado a 200 ml mediante rebose al recipiente de reserva y que es mantenido a 70°C, el tiempo de permanencia también es de 1 hora; tiempo de permanencia total, por consiguiente 2 horas. Después de un trabajo durante 6 horas se obtienen en el recipiente de reserva 986 ml de líquido ligeramente viscoso; el análisis en cuanto a trietilaluminio o a hidruro de dietilaluminio es negativo.

10

Ejemplo 3.

En un matraz de 500 ml se disponen previamente 114 g (1 mol) de trietilaluminio técnico. A partir de un embudo de goteo se añaden gota a gota 82 g (1,1 moles) de etilhidrógenopolisiloxano (viscosidad 35 cSt (a 25°C), bloqueado terminalmente con grupos trimetilsililo) igual a como se describe en el Ejemplo 1). Después de un tiempo de reacción total de 2,5 horas, de estas 2 horas a 75°C, se obtiene un líquido viscoso ligeramente amarillento. Cantidad 181,5 g. El producto de reacción no contiene nada de trietilaluminio. El producto de reacción A) así preparado proporciona, juntamente con tricloro-titanato de n-propilo, un catalizador de polimerización de etileno que conduce a polímeros con estrecha distribución de pesos moleculares.

15

20

25

403131



Ejemplo 4.

5 A 60 g (1 mol) de 1,1,3,5,7,9,11,13,13-no
nemetilheptasiloxano con una viscosidad de 5 cSt a
25°C, una densidad de 0,922 g/cm³ y un p. de eb. de
10 120°C a 20 Torr, se añaden gota a gota, bajo enfria-
miento a 70-73°C, 100 g (0,88 moles) de trietilalu-
minio. Durante la adición gota a gota se observa un
ligero desprendimiento de gases. Tiempo de reacción
total 3 horas, de estas 2,25 horas de tiempo de adi-
10 ción gota a gota. Resulta un líquido incoloro (142
g) que ya no contiene nada de trietilaluminio li-
bre.

15 Por reacción de este líquido con una mez-
cla de equilibrado de 3 moles de tetracloruro de ti-
tanio y 1 mol de titanato de tetra-n-propilo se ob-
tiene un catalizador muy activo, que conduce a pro-
ductos de distribución estrecha.

Ejemplo 5

20 En un autoclave de 1 litro con agitador y
envolvente de refrigeración se cargan, bajo exclu-
sión del aire y de la humedad, 600 ml de isooctano.
Luego se añade una suspensión de catalizador (cata-
lizador a base de 1 g de sustancias de partida), que
25 es preparado en mayor cantidad del siguiente modo:

403 131



5 ml de producto de reacción A), preparado de acuerdo con el Ejemplo 1) y 9 g (42,2 milimoles) de tricloro-titanato de n-propilo en 15 ml de isooctano; reacción de formación del catalizador durante 2 horas a 60°C bajo buena agitación y bajo protección con nitrógeno. Después de cerrar el autoclave se introduce a presión a 75°C una mezcla de etileno y 0,5% en volumen de hidrógeno hasta llegar a una presión de 10 atmósferas manométricas y se polimeriza durante 2 horas a 75°C y manteniendo la presión. Después de enfriar, desactivar el catalizador y tratar de modo usual, se obtienen 288 g de polietileno con las siguientes propiedades:

15 $\eta_{red} = 2,98$
U = 1,4
D = 0,955 g/cm³
Tenacidad = 222 kpcm/cm²
Densidad aparente (norma DIN 53.468)
= 409 g/litro

20 Un polietileno preparado, de acuerdo con el estado conocido de la técnica, con un catalizador a base de metilhidrógenopolisiloxano, cloruro de aluminio y tetracloruro de titanio muestra, a igualdad de pesos moleculares y de densidad, una heterogeneidad U de 14 y una tenacidad de 110 kpcm/cm².

403 131



Ejemplos comparativos.

5 a) Utilización de un producto de reacción a base de 5 ml de metilhidrógenopolisiloxano y 0,5 ml de cloruro de aluminio, preparado a 55°C hasta la disolución, en lugar de 5 ml de A), en la preparación del catalizador.

Bajo condiciones de ensayo y de polimerización análogas no se obtiene nada de polietileno.

5 b) Utilización de 5 ml de trietilaluminio en lugar de 5 ml de A) en la preparación del catalizador, agente diluyente 50 ml de isooctano, en lugar de 15 ml de este compuesto.

Bajo condiciones de ensayo por lo demás iguales se obtienen, después de un tiempo de polimerización de 1 hora y 20 minutos, sólo 132 g de polietileno con una η_{red} de 4,31. A causa de la baja densidad aparente del polietileno, de sólo 222 g/litro, no se pudo mantener el tiempo de polimerización de 2 horas (la suspensión se hace demasiado viscosa, y ya no es posible efectuar una agitación).

5 c) Si se utilizan 5 ml de cloruro de dietilaluminio en lugar de 5 ml de producto de reacción A), bajo condiciones de preparación de catalizador y de polimerización por lo demás iguales se obtienen resultados similares a los del Ejemplo comparativo

403131



5 b).

Tiempo de polimerización 1,25 horas;

Rendimiento: 107 g de Polietileno;

$$\eta_{\text{red}} = 4,31;$$

5

Densidad aparente = 231 g/litro

5 d) Preparación del catalizador, tal como se describe en el Ejemplo 5), a partir de 5 ml de producto de reacción A) del Ejemplo 1) y 5,7 g de TiCl_4 .
10 Bajo condiciones de polimerización análogas se obtienen 214 g de polietileno con las siguientes propiedades:

$$\eta_{\text{red}} = 6,29;$$

$$U = 20;$$

15

$$D = 0,942 \text{ g/cm}^3;$$

Densidad aparente = 288 g/litro.

El polietileno posee una elevada heterogeneidad.

5 e) un alumosiloxano de la fórmula (CH_3)
20 $(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{HSiOAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, preparado de acuerdo con el estado conocido de la técnica (memoria de publicación alemana 1.936.205) a partir de metilhidrógenopolisiloxano, es empleado en cantidad de 5 ml, en lugar del producto de reacción A), para la formación
25 del catalizador de modo análogo al Ejemplo 5). Bajo

403 131



condiciones de polimerización también análogas se obtienen sólo 187 g de polietileno con las siguientes propiedades:

5 $\eta_{red} = 5,4;$
 U = 2;
 D = 0,952 g/cm³

10 A causa del elevado peso molecular el producto sólo puede ser transformado con mucha dificultad de acuerdo con los procedimientos de configuración termoplásticos usuales, excepto la preparación de placas comprimidas.

15 5 f) Si, análogamente al Ejemplo 5), se utilizan 42,2 milimoles de clorotitanato de tri-n-propilo o titanato de tetra-n-propilo en lugar de triclorotitanato de n-propilo, bajo condiciones de ensayo y polimerización por lo demás iguales no se obtiene nada de polietileno sólido.

20 5 g) Ejemplo de una formación "in situ" de catalizador a partir de los compuestos utilizados en el Ejemplo 5). Las proporciones cuantitativas se toman de los Ejemplos del estado conocido de la técnica (memoria de patente británica 1.016.512). En lugar de tetracloruro de titanio se utiliza triclorotitanato de n-propilo. En el autoclave de 1 litro que se

25

17.6.72
MSG

403 131



ha descrito se calientan 600 ml de isooctano con protección con etileno a 60°C. Luego en una corta sucesión bajo exclusión de aire y de la humedad se añaden 0,24 g de tricloro-titanato de n-propilo, disueltos en 2 ml de isooctano, 0,26 g de metilhidrógenopolisiloxano y 0,5 g de trietilaluminio. Ya al efectuarse la adición del compuesto de aluminio se puede observar formación de catalizador y de polietileno. El producto forma fibras y se deposita de modo intenso sobre el agitador y sobre las paredes del recipiente de polimerización. La polimerización del etileno se lleva a cabo bajo las condiciones del Ejemplo 5). Después del tratamiento, en el que es necesario una molienda en húmedo, se obtienen 78 g de polvo fibroso de polietileno.

$$\eta_{\text{red}} = 11,2\%$$

$$\text{Densidad aparente} = 116 \text{ g/litro}$$

Un catalizador formado a partir de las cantidades arriba indicadas de compuesto de aluminio y de compuesto de titanio y 0,8 g de metilhidrógenopolisiloxano proporciona un resultado similar.

Ejemplos 6 a 8

La influencia del contenido de grupos alcoholado en el catalizador sobre su actividad de polimerización

403 131

24



rización, y además sobre el peso molecular, sobre la heterogeneidad y sobre la densidad aparente del polietileno, se explica en el ejemplo de grupos n-propoxi. La preparación de los catalizadores se efectúa en cada caso a partir de 5 ml del producto de reacción A) del Ejemplo 1) y una mezcla en cada caso de 6 g de tetracloruro de titanio y cantidades crecientes de titanato de tetra-n-propilo, que es preparado en un poco de isooctano durante 15 minutos a 50°C. Las condiciones de preparación del catalizador y de la polimerización son iguales que en el Ejemplo 5). En cada caso se empleó 1 g de catalizador, referido a las sustancias de partida.

TABLA

Ejem plo Nº	g de Ti (OC ₃ H ₇) ₄	Tiempo de polimeriza ción	g de Pe	η red	U	Densidad apa rente g/litro
6	2,36	1,25 horas	215	1,7	2,5	303
5	3	2 horas	288	2,98	1,4	409
7	4,28	2 horas	334	3,52	2,1	468
8	5,36	2 horas	254	4,07	2,6	440

Ejemplo 9

En un autoclave de 100 litros (volumen de recipiente) en el cual se agitan 89 litros de suspensión en isooctano de polietileno que contiene ca

403131



talizador con una concentración de 33% en peso a
85°C y una presión de gas de 8,8 atmósferas manomé-
tricas (mezcla de etileno/hidrógeno) se introducen,
por hora: 3,05 m³ en condiciones normales de etileno,
5 16,2 litros en condiciones normales de hidrógeno
así como 10 litros de isooctano, que contienen 10 g
de catalizador, referido a las sustancias de parti-
da. El catalizador es preparado en mayor cantidad a
partir de 123,6 ml del producto de reacción A) del
10 Ejemplo 1) y un producto de equilibrado, a base de
74,2 ml de titanato de tetra-n-propilo y 82 ml de
tetracloruro de titanio, en 371 ml de isooctano, du-
rante 2 horas a 60°C.

Del autoclave se retira suspensión de po-
15 límero de tal modo que el volumen de la suspensión
permanece constante. Después de someter a expansión
a la suspensión, de tratar y secar el producto polí-
mero, se obtienen 3,46 kg por hora de polietileno con
las siguientes propiedades:

20 $\eta_{red} = 1,1;$
U = 2,3;
D = 0,964 g/cm³;
Tenacidad = 54 kpcn/cm²
Densidad aparente = 474 g/ litro.

25 El catalizador empleado en el Ejemplo 9)

403 131



puede ser preparado de modo continuo también tal como se indica seguidamente:

En un recipiente graduado y provisto de envoltente de calefacción de 250 ml de contenido se agitan intensamente a 60°C 130 ml de suspensión de catalizador, con isooctano en calidad de agente de suspensión. Por hora se añaden gota a gota: 24,7 ml de producto de reacción A) y 105,4 ml de una solución en isooctano de un producto de equilibrado a base de 14,8 ml de titanato de tetra-n-propilo y 16,4 ml de tetracloruro de titanio. Mediante rebose a un recipiente de reserva se mantiene constante el volumen de reacción. Luego, en el recipiente de reserva se diluye adecuadamente con isooctano.

Ejemplo 10 a 12.

Se polimeriza tal como se describe en el Ejemplo 9); para la polimerización se emplea una mezcla de gases (gas de entrada) a base de etileno y 0,33% en volumen de hidrógeno. Por variación de la temperatura de polimerización se obtienen polietilenos de distribución estrecha y de alta densidad con diferentes pesos moleculares (tabla), en un elevado rendimiento espacio-tiempo y con un pequeño consumo de catalizador, de 2,6 a 3 g por kg de polietileno:

403131



TABLA

Ejemplo número	Temperatura de polimerización, °C.	kg PE/hora	η_{red}	U	D g/cm ³	Tenacidad kpcm/cm ²
10	65	3,82	2,2	2,2	0,952	156
11	75	3,85	1,6	2,3	0,955	84
12	85	3,34	1,38	2,0	0,961	75

Ejemplos 13 a 16.

10 Para la polimerización continua de una mezcla de etileno y buteno-1 en presencia de hidrógeno se aplica el procedimiento descrito en el Ejemplo 9). Se emplean 12 g de catalizador en lugar de 10 g del mismo. La preparación del catalizador se efectúa en 495 ml de isooctano durante 3,5 horas a 50°C. El buteno-1 es añadido dosificadamente en forma de gas licuado. Se obtienen tipos de polietileno modificados con densidad reducida, elevada tenacidad y estrecha distribución de pesos moleculares (véase

15

20 tabla). Los % en moles de C₄H₈ y % en volumen de H₂ se refieren al etileno empleado.

TABLA

Ejemplo Nº	Tiempo de polimerización, °C.	% en moles de C ₄ H ₈	% en volumen de H ₂	kg de PE/hora	η_{red}	U	D g/cm ³	Tenacidad kpcm/cm ²
13	75	0,24	0,27	3,76	1,38	2,1	0,956	74

403131



Ejem- plo Nº	Tiempo de poli- meriza- ción, °C.	% en mo- les de C ₄ H ₈	% en vo- lumen de H ₂	kg de PE/ hora	η_{red}	U	D g/cm ³	Tenaci- dad kpcm/cm ²
14	75	0,28	0,44	3,25	1,20	1,7	0,957	60
15	65	0,54	0,08	5,0	2,96	2,3	0,943	251
16	65	0,80	0,28	3,42	1,11	1,7	0,950	69

Ejemplo 17

10 A 80,3 g de trietilaluminio (0,70 moles) se añaden gota a gota, bajo agitación y con protección mediante N₂, 85,5 g (0,70 moles) de fenilhidrógenopolisiloxano (60 cSt a 25°C). La reacción es inicialmente exotérmica, y la temperatura del matraz sube desde 20 hasta 42°C. Sin interrumpir la adición gota a gota se calienta a 85°C y a esta temperatura se termina la reacción; duración total de la adición gota a gota 1 hora, duración total de la reacción 3,5 horas. Después de este tiempo la carga está libre de trietilaluminio. Se obtienen 165,3 g de producto de reacción A) amarillento, ligeramente viscoso. En un colector de refrigeración conectado a continuación se comprueban solamente 0,5 g de condensado.

25 Para la polimerización de etileno se emplean 1 g (referido a las sustancias de partida) de un catalizador preparado a partir de 5 ml del pro-

403131



ducto de reacción A) arriba producido, 2,8 ml de ti
tanato de tetra-n-propilo y 3,48 ml de $TiCl_4$, a
60°C durante 2 horas en 15 ml de isooctano. Condi-
ciones de polimerización iguales que en el Ejemplo
5). Se obtienen 234 g de polvo de polietileno de
distribución estrecha con las siguientes propieda-
des:

$$\eta_{red} = 2,2;$$

$$U = 2,5;$$

$$D = 0,954 \text{ g/cm}^3;$$

$$\text{Densidad aparente} = 340 \text{ g/litro.}$$

La presente solicitud que corresponde a
la presentada en República Federal Alemana, con fe-
cha 26 de Mayo de 1.971, bajo el Número P 21 26 250.0,
se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigen-
te Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención, propia y nueva,

19.4.72

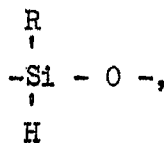
- 30 -

403 131



que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para la preparación de polietileno o polietileno modificado con estrecha distribución de pesos moleculares por polimerización de etileno o mezclas de etileno y hasta 10% en moles de alfa-olefinas con 3 a 8 átomos de carbono, a presiones de 1 a 100 atmósferas y temperaturas
10 de 50 a 120°C con utilización de catalizadores a base de compuestos de silicio orgánicos polímeros con enlaces silicio-hidrógeno, compuestos orgánicos de aluminio y compuestos de los metales de los subgrupos IV a VI del Sistema Periódico, caracterizado
15 porque se emplea un catalizador que se obtiene por reacción de A) un producto de reacción preparado como máximo a 120°C a partir de 1 mol de trialcoholaluminio con grupos alcoholilo que tienen una longitud de cadena de 2 a 8 átomos de carbono y 1 a 2 moles de hidrógenopolisiloxano con una viscosidad de
20 5 a 100 cSt (a 25°C) con unidades de la fórmula general



25

19.4.72



403 131



5 en que R puede ser un radical alcohilo con 1 a 6 átomos de carbono, un radical arilo o un radical cicloalcohilo, y los átomos de silicio en los extremos de la cadena de siloxano están saturados por R, hidrógeno o como máximo por un grupo hidroxilo por cada átomo de silicio con

10 B) un compuesto de la fórmula general $TiX_{4-n} (OR')_n$, $VOX_{3-n} (OR')_n$ ó $VX_{4-n} (OR')_n$, en que n puede ser un número entre 0,1 y 2, y X significa halógeno así como R' significa un radical alifático lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, o mezclas de los compuestos de titanio y vanadio antes citados a -50 hasta 100°C, preferiblemente de 20 a 80°C.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la preparación del producto de reacción A) se utiliza 1 mol de trietil aluminio y 1 a 1,2 moles de metilhidrógenopolisiloxano con una viscosidad de 20 a 40 cSt (a 25°C).

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplean metilhidrógenopolisiloxanos con una viscosidad de 25 a 35 cSt (a 25°C) que están bloqueados terminalmente

25

23.5.72

403 131



en lo esencial por grupos trimetilsililo y tienen un contenido de grupos hidroxilo de 0,05 hasta 0,2% en peso.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el producto de reacción A) es preparado de modo continuo o discontinuo a temperaturas de 60 a 90°C.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de componente B) se emplea tricloro-titanato de n-propilo o un producto de reacción de 3 moles de tetracloruro de titanio y 1 mol de titanato de tetra-n-propilo.

15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de componente B) se utilizan un producto de reacción de tetracloruro de titanio y titanato de tetra-n-propilo, o mezclas de tetracloruro de titanio y tricloro-titanato de n-propilo o de tricloro-titanato de n-propilo y dicloro-titanato de di-n-propilo, en las cuales las proporciones de tetracloruro de titanio o de dicloro-titanato de di-n-propilo no exceden de 70% en peso.

25 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque por cada mol de

19.4.72



403131

24 MAYO 1972

hidrógenopolisiloxano se utilizan 0,2 a 2 moles de
componente B).

5 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la preparación de polietileno o polietileno modificado se efectúa en presencia de hasta 10% en volumen de hidrógeno, referido al etileno introducido.

10 9.- Procedimiento para la preparación de polietileno o polietileno modificado con estrecha distribución de pesos moleculares.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 24 MAYO 1972

P.A.

Alberio de Elizoburu
Por Poder

19.4.72/RTA.-