

403283

403283

29 MAY 1972



P.- 50.885  
OP/Spain/EL/1-1

Int. Cl. <sup>2</sup> : C08F	SECCION TECNICA
	CLASIFICACION I. P. C
	CLASE _____
	SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA

entidad japonesa

establecida en Nº 25-1, 1-chome, Dojima-hama-dori,  
Kita-ku, Osaka, Osaka, Japón

por: "UN METODO PARA PRODUCIR HOMO- Ó CO-POLIMEROS DE  
ETILENO"  
(Clase Internacional C08f)

403283



Esta invención se refiere a la polimerización de etileno.

De manera más particular, esta invención concierne a un método para producir un homo- o co-copolímero altamente lineal y de densidad extremadamente alta de etileno que tiene propiedades mecánicas excelentes empleando un catalizador novedoso que tiene una actividad catalítica extremadamente alta para la polimerización del etileno.

Hasta ahora, han sido conocidas una amplia variedad de sistemas catalíticos para la polimerización de etileno a temperaturas relativamente bajas y bajo presiones relativamente bajas. Por ejemplo, K. Ziegler ha propuesto un método para la polimerización de etileno empleando un catalizador que comprende, en mezcla, un compuesto de un metal que pertenece al grupo IV-IV A del sistema periódico y un trialkilaluminio (véase la publicación de patente japonesa Nº 1545/1857), y otro método para la polimerización de etileno empleando un catalizador que comprende, un mezcla, un compuesto de un metal que pertenece al grupo IV-IV A y un compuesto de aluminio representado por la fórmula  $R_2AlX$  en donde representa R un radical hidrocarburo o hidrógeno y X representa un halógeno, alcoxilo o similares (véase la publicación de la patente japonesa Nº - -

403283

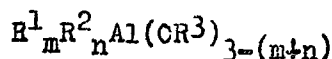
29



2045/1957).

Con el fin de obtener un catalizador más excelente para la polimerización del etileno que no solamente tiene una actividad catalítica prolongada alta sino que también es capaz de producir un polímero que tiene propiedades excelentes con respecto a linealidad, densidad, dureza y rigidez, los inventores de la presente han hecho estudios extensos e intensivos. Como un resultado, se ha encontrado que un catalizador de polimerización de etileno que tiene propiedades tan notablemente excelentes como no puede esperarse de los antes mencionados catalizadores de Ziegler pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de aluminio orgánico específico con un compuesto de titanio. La presente invención ha sido hecha basada sobre este descubrimiento.

En un aspecto fundamental de la presente invención, se provee un método para producir homo- o copolímeros de etileno mediante la reacción de polimerización de etileno o entre etileno y un mono-olefina diferente al etileno que se caracteriza porque la reacción de polimerización se realiza en presencia de un catalizador que se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de aluminio orgánico de la fórmula



18-5-72

403283

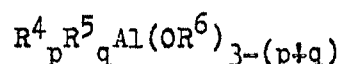


en donde

$R^1$  y  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

5  $R^3$  representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene hasta 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene hasta 8 átomos de carbono; y m y n representan un número de 0 o más siempre que  $m + n = 2, 20 - 2, 85$ .

10 con un compuesto de titanio que tiene cuando menos 1 átomo de halógeno por átomo de titanio en el mismo a una temperatura de  $-70$  a  $50^{\circ}\text{C}$  y subsecuentemente hacer reaccionar el producto de reacción de hidrocarburo, insoluble resultante con un compuesto de aluminio orgánico de  
15 la fórmula



en donde

20  $R^4$  y  $R^5$  pueden ser los mismo o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,  $R^6$  representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene hasta 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo  
25 que tiene hasta 8 átomos de carbono; y p y q representan

403283

29 MAY 1972



cada uno un número de 0 ó más siempre que  $p + q = 2, 02$   
- 2, 20.

5 En otro aspecto de la presente invención, se  
provee un método para producir homo o co-polímeros de  
etileno como se ha mencionado arriba, en donde la reac-  
ción de polimerización se lleva al cabo en presencia de  
un hidrocarburo que tiene 4-20 átomos de carbono y un  
enlace doble conjugado con lo cual se controla una dis-  
tribución del peso molecular del homo- ó co-polímero re-  
sultante.

10

Las dos clases de compuestos de aluminio orgá-  
nicos que se van a emplear en la presente invención, es  
decir, los compuestos respectivamente representados por  
las fórmulas generales  $R^1_m R^2_n Al(OR^3)_{3-(m+n)}$   $\Delta^a$  la cual  
15 nos referiremos de aquí en adelante como "compuesto de  
aluminio orgánico (I)" y  $R^4_p R^5_q Al(OR^6)_{3-(p+q)}$   $\Delta^a$  la -  
cual nos referiremos en adelante como "compuesto de alu-  
minio orgánico (II)" pueden obtenerse por ejemplo, me-  
diante una reacción entre trialquilaluminio y oxígeno,  
20 un alcohol o un trialcoxialuminio bajo condiciones de  
reacción moderadas, por ejemplo a la temperatura am-  
biente bajo presión atmosférica. En relación con ésto  
debe hacerse notar que si los componentes catalizado-  
res antes mencionados no se emplean en la forma de su  
25 producto de reacción de conformidad a esta invención -

18-5-72

403283

29



sino en la forma de componentes catalizadores independientes en el sistema de polimerización, no podrán ejercer un efecto catalítico superior al de esta invención.

5 Ejemplos de los grupos de alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono representados por  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^5$  en los compuestos orgánicos de aluminio mencionados anteriormente incluyen metilo, etilo, pro-  
10 pilo y butilo. Ejemplos de los grupos de alquilo, ari-  
lo y cicloalquilo que tienen hasta 8 átomos de carbono representados por  $R^3$  y  $R^6$  incluyen metilo, etilo, pro-  
pilo, butilo, fenilo, ciclohexilo y similares. Los -  
compuestos de titanio que se van a emplear en esta -  
15 invención, es decir, aquellos compuestos que tienen  
por lo menos un átomo de halógeno por cada átomo de  
titanio en los mismos (a los cuales ahora no referi-  
remos en adelante como "compuestos de titanio específi-  
cos") incluyen por ejemplo tetracloruro de titanio, -  
20 tricloruro de titanio, tricloruro de monobutoxititanio,  
dicloruro de dibutoxititanio, cloruro de tributoxiti-  
tanio. Ellos pueden emplearse efectivamente solos o en  
su mezcla. Los hidrocarburos que se van a emplear co-  
mo reguladores de distribución del peso molecular en  
esta invención incluyen, por ejemplo, hidrocarburos -  
25 alifáticos tales como butadieno-1,3, isopreno, hexadie

403283



no-1,3, 1-hexil-butadieno-1,3- 1-decilbutadieno-1,3,  
hexatrieno-1,3,5, decatetraeno-1,3,7,9, 1,4-dibutilbu-  
tadieno-1,3 y similares; hidrocarburos alicíclicos ta-  
les como 1-ciclohexilbutadieno-1,3, 10-ciclohexildecadie-  
5 no-1,3, 1-(4'-metilciclohexil)-butadieno-1,3, 2-hexilbu-  
tadieno-1,3 y similares; e hidrocarburos aromáticos ta-  
les como 1-feniloctadieno-4,6, 6-fenilhexadieno-1,3 y  
similares.

El procedimiento para obtener el catalizador  
10 que se va a emplear en esta invención partiendo de las  
tres clases de componentes catalíticos se explicará a  
continuación:

Primero, la reacción de los compuestos de alu-  
minio orgánicos (I) con los compuestos de titanio espe-  
15 cíficos puede llevarse al cabo en un disolvente inerte  
tal como un hidrocarburo alifático por ejemplo hexano,  
heptano o similares; un hidrocarburo alifático por -  
ejemplo hexano, heptano o similares; un hidrocarburo -  
aromático, por ejemplo benceno, tolueno, xileno o simi-  
20 lares; y un hidrocarburo alicíclico, por ejemplo ciclo-  
hexano o metilciclohexano. En esta reacción la tempe-  
ratura de reacción es crítica y de 50°C o inferior, de  
preferencia de 20°C o inferior. La reacción de una tem-  
peratura más alta que 50°C tiene una influencia que va  
25 en detrimento del catalizador de polimerización presen

403283



te, causando que su actividad catalítica descienda extre-  
madamente. El límite inferior de la temperatura de la -  
reacción puede ser un límite tan bajo como la temperatu-  
ra a la cual el compuesto de aluminio orgánico (I) con  
5 el compuesto de titanio específico pueden rendir un só-  
lido. Todavía más, a una temperatura demasiado baja el  
régimen de reacción formadora de sólido desciende, de  
manera que se requiere un período de tiempo de reacción  
incrementado. Además, hay un problema en la capacidad re-  
10 querida del refrigerador para enfriar el medio de reac-  
ción. Así pues, desde un punto de vista industrial, es  
deseable emplear una temperatura superior a  $-70^{\circ}\text{C}$  de -  
preferencia superior a  $-40^{\circ}\text{C}$ . La relación molar del -  
compuesto de aluminio orgánico (I) al compuesto de tita-  
15 nio específico es de preferencia de 0,05 - 50, más pre-  
feriblemente de 0,2 - 20 en vista de la alta actividad  
catalítica deseada.

En segundo lugar, el producto de reacción de  
hidrocarburo - insoluble obtenido mediante la reacción  
20 antes mencionada entre el compuesto de aluminio orgáni-  
co (I) y el compuesto de titanio específico se hace reac-  
cionar con el compuesto de aluminio orgánico (2) para  
obtener el presente catalizador que es notablemente -  
efectivo en la polimerización del etileno. El catali-  
25 zador obtenido de esta manera puede añadirse efectiva-

403283



mente al sistema de reacción de polimerización. Como al  
ternativa, los dos componentes para obtener el catali-  
zador deseado, es decir, el producto de reacción hidro-  
carburo-insoluble obtenido mediante la reacción y el com  
5 puesto de aluminio orgánico (II) puede añadirse al sis-  
tema de polimerización y puede efectuarse la reacción  
para la formación del catalizador durante el curso de  
la reacción de polimerización. En esta segunda reacción  
el compuesto de aluminio orgánico (II) puede emplearse  
10 en una cantidad dentro de la escala de 0,05-50 moles,  
de preferencia 0,2-20 moles por mol de contenido de ti  
tanio del producto de reacción hidrocarburo-insoluble.  
Una escala tal de relación molar es preferible envista  
de la alta actividad deseada del catalizador.

15 Como se ha descrito, el catalizador que se -  
obtiene haciendo reaccionar el compuesto de aluminio -  
orgánico (I) con el compuesto de titanio específico y  
hacer reaccionar subsecuentemente el producto de reac-  
ción hidrocarburoinsoluble resultante con el compuesto  
20 de aluminio orgánico (II), tiene una alta actividad ca  
talítica para la polimerización durante un largo perío-  
do de tiempo. Además, debe hacerse notar que, de confor-  
midad a la presente invención, puede obtenerse un polí  
mero en el cual el catalizador permanece residual esca  
25 samente, permitiendo de esta manera la etapa adicional

403283



necesaria usualmente para remover o reducir al mínimo el residuo de catalizador del polímero producido que se va a eliminar. Además, puede obtenerse ventajosamente un polímero que tiene excelentes propiedades con respecto a linealidad, densidad, dureza y rigidez.

El catalizador puede emplearse en una cantidad catalítica como se le emplea usualmente en la polimerización de etileno. Usualmente el catalizador puede emplearse en una cantidad de 0,1 mg-10 g por litro del sistema de reacción de polimerización.

El regulador de distribución de peso molecular que se va a emplear en esta invención puede emplearse en una cantidad de 0,1-100 moles por mol de contenido de titanio del catalizador empleado.

Para dar substancia ilustrativamente al efecto ventajoso de esta invención, realizamos una prueba comparativa empleando varios catalizadores del tipo de aluminio-TiCl<sub>4</sub> orgánico. En la prueba comparativa, la producción de polímeros de etileno se condujo de la misma manera que se describirá en el Ejemplo 1 con la excepción de que el peso molecular de cada polímero fué regulado a substancialmente el mismo grado mediante la utilización de hidrógeno. Los resultados de la prueba que incluyen los experimentos 1 a 8 se resumen en la Tabla 1. Como será evidente a partir de la Tabla 1, los

403283



catalizadores que se van a emplear en el método de esta invención tienen, en oposición a los catalizadores diferentes (empleados en los experimentos 1, 4, 5 y 8 de la Tabla 1), un alto régimen mantenedor de la actividad catalítica representado por la fórmula  $R_{min}/R_{max}$  en donde  $R_{max}$  representa un régimen de polimerización máximo en la etapa inicial de la polimerización y  $R_{min}$  representa un régimen de polimerización mínimo en la etapa final de la polimerización (véase los Ejemplos 2, 3, 6 y 7 de la Tabla 1). La alta actividad catalítica coopera con su alto régimen de manutención para formar directamente un polímero que tiene un contenido de residuo de catalizador (Ti, Al, Cl) tan bajo como substancialmente el mismo que el contenido de residuo de catalizador del polímero obtenido empleando los catalizadores de los experimentos 1, 4, 5 y 8 en la Tabla 1 y sometidos al tratamiento para reducir a un mínimo el residuo de catalizador. Todavía más, los polímeros obtenidos de conformidad al método de esta invención son notablemente excelentes en lo que se refiere a linealidad, densidad, dureza y rigidez comparados a los obtenidos usando los catalizadores diferentes en los Ejemplo 1, 4, 5 y 8 en la Tabla 1. Esto es probado de una manera elocuente por el hecho de que los polímeros obtenidos en los experimentos 2, 3, 6 y 7 en la Tabla 1 tienen un peque

403283



5 No número de grupos metilo por 1000 átomos de carbono en la cadena de polímero y tienen una alta gravedad específica verdadera, dureza de Rockwell (escala R) y módulo tensil ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ) en comparación con los polímeros obtenidos en los experimentos 1, 4, 5 y 8 de la Tabla 1.

403283

TABLA 1

Nº de experi mento	Componentes de catalizador con excepción de $TiCl_4$		Rmin / Rmax	Cantidad del polí mero for mado
1	$Et_{2,10}Al(OEt)_{0,90}$	$Et_{2,05}Al(OEt)_{0,95}$	0,24	269
2	$Et_{2,25}Al(OEt)_{0,75}$	idem	0,68	857
3	$Et_{2,80}Al(OEt)_{0,20}$	idem	0,72	893
4	$AlEt_3$	idem	0,18	226
5	$Et_{2,45}Al(OEt)_{0,55}$	$Et_2Al(OEt)$	0,04	176
6	idem	$Et_{2,02}Al(OEt)_{0,98}$	0,70	930
7	idem	$Et_{2,15}Al(OEt)_{0,85}$	0,74	958
8	idem	$Et_{2,40}Al(OEt)_{0,60}$	0,13	283

Nota) "Et" significa  $CH_2H_5$

403283



TABLA 1 (cont)

Tratamiento para reducir al mínimo el residuo de catalizador	Residuo de catalizador en la cadena del polímero formado, ppm			Viscosidad intrínseca	Nº de grupos CH <sub>3</sub> por mil átomos de carbono en el polímero	Gravedad específica verdadera	Escala de dureza Rockwell R	Módulo tensil kg/cm <sup>2</sup>
	Ti	Al	Cl					
No tratado tratado	120 50	160 54	312 96	1,21	2,35	0,957	40,0	68
No tratado tratado	45 38	51 45	82 79	1,20	2,03	0,973	61,2	120
No tratado tratado	40 37	47 45	80 78	1,17	1,96	0,972	60,7	116
No tratado tratado	143 49	182 53	365 95	1,23	2,40	0,956	41,5	60
No tratado tratado	160 53	195 56	451 92	1,18	2,42	0,959	38,4	58
No tratado tratado	48 44	50 49	83 80	1,20	2,10	0,970	62,3	124
No tratado tratado	48 45	47 43	79 72	1,22	2,05	0,975	59,8	119
No tratado tratado	121 52	155 57	326 88	1,17	2,51	0,955	37,7	62

403283



Al llevar al cabo la presente invención, la polimerización del etileno se efectúa en la presencia de un catalizador específico como se ha definido hasta aquí con una temperatura entre la ambiente y 150°C y -

5      bajo una presión entre la presión atmosférica y 100 at-  
mósferas, mientras se agita. La polimerización se con-  
duce en la presencia de un medio de reacción de polime-  
rización tal como un hidrocarburo alifático, por ejem-  
plo, hexano, heptano; un hidrocarburo aromático como -

10     por ejemplo benceno, tolueno, xileno; un hidrocarburo  
alíciclico, por ejemplo ciclohexano o metilciclohexano.  
Como se ha establecido, el método de esta invención pue-  
de usarse no solamente a la homopolimerización del etileno sino también a la copolimerización del etileno con

15     una mono-olefina diferente al etileno tal como el pro-  
pileno o buteno-1.

Los siguientes ejemplos se dan sólo para fi-  
nes de ilustración y no se deberán tomar como limita-  
ciones de esta invención. En los ejemplos, la viscosi-  
dad intrínseca se midió en tetrahidronaftaleno a 135°C

20     y la gravedad específica verdadera, el número de gru-  
pos de metilo por 1000 átomos de carbono en la cadena  
de polímero, la dureza de Rockwell (escala R) y el mó-  
dulo tensil ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) se midieron de conformidad a los

25     métodos de ASTM-D1248, D2238, D785 y D636, respectiva-

403283



5 mente. La relación ( $\bar{P}_m/\bar{N}_m$ ) de peso promedio de peso molecular ( $\bar{P}_m$ ) al número promedio de peso molecular ( $\bar{N}_m$ ) que es un índice del método de distribución de peso molecular, se midió por el método GPC (cromatografía de permeación de gel). Además, debe hacerse notar que si bien el producto de reacción de hidrocarburo-insoluble mantenido por la reacción entre el compuesto de aluminio orgánico (I) y el compuesto de titanio específico tienen si la reacción se completa, el mismo efecto para la reacción subsecuente aún si se le usa en la forma de la mezcla de reacción o en la forma aislada de la mezcla de reacción, en los ejemplos se le usa en la forma aislada de la mezcla de reacción con el fin de que se muestre definitivamente su relación cuantitativa.

10

15

Ejemplo 1

Se preparó  $(C_2H_5)_2,40Al(OC_2H_5)_{0,60}$  de la forma que sigue: se cargaron en un matraz de una capacidad de 300 ml, 80 mmol de trietilaluminio, 20 mmol de trietoxialuminio y 100 ml de n-pentano purificado y se agitaron a 40°C durante 3 horas, lo cual fué seguido por una destilación de presión reducida para remover completamente el n-heptano. Se obtuvieron 12,4 g de un producto de reacción en un rendimiento del 100%. El

20

25

403283



análisis elemental del producto de reacción es:

	Al	C	H	O	Total
Calculado (% por peso)	22,38	58,77	12,54	5,31	100,00
5 Encontrado (% por peso)	22,35	59,76	12,56	5,35	100,02

Subsecuentemente, 75 ml del  $(C_2H_5)_{2,40}Al(OC_2H_5)_{0,60}$  así obtenido, 20 mmol de  $TiCl_4$  y 50 ml de n-heptano se cargaron en un matraz que tenía una capacidad de 300 ml.

10 Se permitió que la mezcla reaccionara, mientras se agitaba a  $10^{\circ}C$  durante 3 horas bajo una atmósfera de nitrógeno, resultando en una masa sólida de hidrocarburo-insoluble, que se aisló entonces y se lavó con n-heptano.

15 Por otro lado, se cargó un autoclave de una capacidad de 5,0 litros (se reemplazó el aire en el autoclave - por nitrógeno) con 3,5 litros de n-heptano desgasificado y deshidratado y calentado de manera que la temperatura interna del autoclave se mantuvo a  $80^{\circ}C$ . Después, se cargaron en el autoclave 110 mg de la masa sólida de hidrocarburo-insoluble y 15 mmol de - - -

20  $(C_2H_5)_{2,04}Al(OC_2H_5)_{0,96}$  que había sido preparado de la manera que se ha descrito previamente con respecto a la preparación de  $(C_2H_5)_{2,40}Al(OC_2H_5)_{0,60}$ . Se suministró etileno al autoclave y se agitó, mientras se mantenía

25 la presión interna del autoclave a  $4 \text{ kg/cm}^2$ , para efec

18-5-72

- 17 -

403283



tuar la polimerización durante tres horas. El suministro de etileno se efectuó de manera tal que la presión interna del autoclave se mantuvo siempre a  $4 \text{ kg/cm}^2$  durante el curso de la polimerización. Durante la polimerización, el régimen de polimerización en la etapa inicial de la polimerización disminuyó gradualmente.  $R_{\text{min}}/R_{\text{max}}$  fué de 0,68. Después de terminar la polimerización, la suspensión obtenida del polímero se dividió en dos porciones. Una porción no se sometió a tratamiento para reducir al mínimo el residuo de catalizador sino que se sometió directamente a la filtración después de lo cual se secó. La otra porción se sometió al tratamiento con metanol para reducir a un mínimo el residuo de catalizador y entonces se sometió a la filtración después de lo cual se secó. Se obtuvo en total de la dos porciones 1026 g de un polímero en polvo, blanco. El análisis del contenido del catalizador se ilustra como sigue:

Tratamiento para reducir a un mínimo el residuo de catalizador	Residuo de catalizador en el polímero, ppm		
	Ti	Al	Cl
No tratado	29	17	73
tratado	25	16	67

25



Ejemplo Comparativo 1

Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1 con la excepción de que la reacción de  $(C_2H_5)_2,40Al(OC_2H_5)_{0,60}$  con  $TiCl_4$  se condujo a  $70^\circ C$ .  
 5 Rmin/Rmax fué de 0,12 y se obtuvieron solamente 103 g del polímero. Rmin/Rmax y el rendimiento del polímero fueron aparentemente bajos.

Ejemplo 2

10 Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1 con la excepción de que el producto - obtenido por la reacción entre  $TiCl_4$  y  $(CH_3)_2,45Al(OC_6H_5)_{0,55}$  y el  $(C_4H_9)_2,08Al(OCH_3)_{0,92}$  fué empleado como componentes catalizadores. Rmin/Rmax es de 0,59 y se obtuvieron  
 15 975 g de un polímero blanco en polvo.

El análisis del contenido del residuo de catalizador se ilustra como sigue:

20	Tratamiento para reducir a un mínimo el residuo - de catalizador	Residuo de catalizador en el polímero, ppm		
		Ti	Al	Cl
	No tratado	35	20	75
	tratado	27	16	67

25

18-5-72

403283

Ejemplo 3

Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1 con la excepción de que el producto obtenido por la reacción entre  $TiCl_4$  y  $(C_2H_5)_{1,00}(C_4H_9)_{1,55}^-$   $Al(OC_6H_{11})_{0,45}$  en donde  $C_6H_{11}$  es ciclohexilo y se emplearon como componentes catalizadores  $(CH_3)_{1,50}^-$   $(C_2H_5)_{0,60}^- Al(OC_6H_{11})_{0,90}$ .  $R_{min}/R_{max}$  fué de 0,62 y se obtuvieron 954 g de un polímero en polvo, blanco. El análisis del contenido de residuo de catalizador se -  
 10 ilustra como sigue:

	Tratamiento para reducir a un mínimo el residuo de catalizador	Residuo de catalizador en el polímero, ppm		
		Ti	Al	Cl
15	No tratado	33	21	80
	tratado	26	14	71

Ejemplo 4

Se cargaron a un matraz que tenía una capacidad de 100 ml, 20 mmol de  $TiCl_4$ , 25 mmol de - -  $(C_2H_5)_{2,30}^- Al(OCH_3)_{0,70}$  y 60 ml de n-heptano y se les dejó reaccionar a  $-15^\circ C$ , durante 1,5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno mientras se agitaba. El producto de reacción de color café obtenido se sometió a la fil-  
 25 tración bajo una atmósfera de nitrógeno y después de la

403283

29 MAR 1972



masa sólida resultante se lavó con 100 ml de n-heptano. Por otro lado, se cargó un autoclave que tenía una capacidad de 5,0 litros, después de reemplazar el aire del autoclave por nitrógeno, con 3,0 litros de n-heptano -  
5 desgasificado y deshidratado. Después, se cargaron al autoclave 130 mg de la masa sólida obtenida y 3,2 mmol de  $(C_2H_5)_{2,15}Al(OOC_2H_5)_{0,85}$ . La mezcla de los componentes catalizadores se dejó reaccionar a 20° durante 30 minutos. A continuación, se suministró una mezcla de -  
10 gas de etileno-hidrógeno cuyo contenido de hidrógeno era de 0,30% por volumen al autoclave y se dejó proseguir a la polimerización a 85°C durante 3 horas mientras se mantenía la presión interna del autoclave a 6,0 kg/cm<sup>2</sup>. El suministro de la mezcla de gas se efectuó de  
15 manera tal que la presión interna del autoclave se mantuvo siempre a 6,0 kg/cm<sup>2</sup> durante el curso de la polimerización. R<sub>min</sub>/R<sub>max</sub> fué de 0,64. El polímero formado se sometió directamente a la filtración seguida por -  
20 secado sin tratamiento para reducir al mínimo el residuo de catalizador. Se obtuvo 813 g de un polímero blanco, en polvo, que tenía una viscosidad intrínseca de - 1,24, una gravedad específica verdadera de 0,975, una dureza de Rockwell (escala R) de 60,8 y un módulo ten- sil (kg/cm<sup>2</sup>) de 1,24. El número de grupos de metilo por  
25 1000 átomos de carbón en la cadena del polímero fué de

403283



2,05. El análisis obtenido del residuo del catalizador se ilustra como sigue:

5

El residuo de catalizador en el polímero,  
ppm

Ti	Al	Cl
39	48	73

Ejemplo 5

10 Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 4 con la excepción de que el producto obtenido por la reacción entre  $TiCl_4$  y  $(C_2H_5)_{2,40}Al(OC_8H_{15})_{0,60}$  y  $(CH_3)_{2,15}Al(OC_8H_{15})_{0,85}$  se empleó como componente catalizador.  $R_{min}/R_{max}$  fué de 0,69 y se obtuvieron 922 g de un polímero en polvo, blanco, que tenía una viscosidad intrínseca de 1,31, una gravedad específica verdadera de 0,973, una dureza de Rockwell (escala R) de 60,2 y un módulo tensil ( $kg/cm^2$ ) de 130. El número de grupos de metilo por 1000 átomos de carbono en la cadena del polímero fué de 2,05. El análisis del contenido de residuo del catalizador se ilustra como sigue:

15

20

Residuo de catalizador en el polímero,  
ppm

Ti	Al	Cl
39	48	73

25

403283



Ejemplo 6

Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 4 con la excepción de que se empleó una mezcla de gas etileno-propileno-hidrógeno del cual el contenido de propileno y el contenido de hidrógeno era de cada uno 0,40% por volumen. Rmin/Rmax fué de 0,62. El polímero formado se sometió directamente a la filtración seguida por secado sin tratamiento para reducir a un mínimo el residuo de catalizador. Se obtuvieron 895 g de un polímero en polvo, blanco, que tenía una viscosidad intrínseca de 1,73, una gravedad específica verdadera de 0,955, una dureza de Rockwell (escala R) de 29 y un módulo tensil (Kg/cm<sup>2</sup>) de 47. El número de grupos de metilo por 1000 átomos de carbono en la cadena del polímero fué de 5,18. El análisis del contenido del residuo del catalizador se ilustra como sigue.

Residuo de catalizador en el polímero,			
ppm			
	<u>Ti</u>	<u>Al</u>	<u>Cl</u>
20	30	37	84

Ejemplo 7

Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 6 con la excepción de que se empleó mono

403283



cloruro de tributoxititanio como compuesto de titanio  
específico en lugar de  $TiCl_4$ .  $R_{min}/R_{max}$  fué de 0,70 y  
se obtuvieron 733 g de un polímero en polvo, blanco,  
que tenía una viscosidad intrínseca de 1,34, una gra-  
5 vead específica verdadera de 0,962, una dureza de Rock  
well (escala R) de 35 y un módulo tensil ( $kg/cm^2$ ) de  
52. El número de grupos de metilo por 1000 átomos de  
carbono en la cadena del polímero fué de 4,69. El aná-  
lisis del contenido del residuo del catalizador se -  
10 ilustra como sigue.

Residuo de catalizador en el polímero,		
ppm		
<u>Ti</u>	<u>Al</u>	<u>Cl</u>
39	48	90

15

#### Ejemplo 8

Se repitió el mismo procedimiento descrito  
en el Ejemplo 4 con la excepción de que se empleó una  
mezcla de gas de etileno-buteno-1-hidrógeno, cuyo con-  
20 tenido de buteno-1 y cuyo contenido de hidrógeno era  
en cada uno de 0,20% por peso.  $R_{min}/R_{max}$  fué de 0,64.  
El polímero formado se sometió directamente a la fil-  
tración seguida de secado sin tratamiento para reducir  
a un mínimo el residuo de catalizador. Se obtuvieron  
25 827 g de un polímero en polvo, blanco, que tenía una



viscosidad intrínseca de 1,64, una gravedad específica verdadera de 0,952, una dureza de Rockwell (escala R) de 22 y un módulo tensil ( $\text{kg/cm}^2$ ) de 40. El número de grupos de metilo por 1000 átomos de carbono en la cadena del polímero fué de 6,13. El análisis del contenido de residuo de catalizador se ilustra como sigue.

Residuo de catalizador en el polímero,			
ppm			
	Ti	Al	Cl
10	34	41	82

#### Ejemplo 9

Se cargaron a un matraz de una capacidad de 100 lt y bajo una atmósfera de nitrógeno, 20 mml de  $\text{TiCl}_4$ , 20 mmol de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2,70\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{0,30}$  y 60 ml de n-heptano y se dejó reaccionar a  $-30^\circ\text{C}$  durante 2,0 horas mientras se segitaba.

El producto de reacción de color café se sometió a filtración bajo una atmósfera de nitrógeno y se lavó con 100 ml de n-heptano. Por otro lado, se cargó un autoclave que tenía una capacidad de 5,0 litros, después de reemplazar el aire del autoclave por nitrógeno, con 3,0 litros de n-heptano desgasificado y deshidratado. Después, se cargaron 130 mg de la masa sólida obtenida y 4,0 mmol de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2,05\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{0,95}$  en el autoclave

403283



ve. A continuación, la mezcla de gas etileno-hidrógeno cuyo contenido de hidrógeno era de 0,20% por volumen se suministró al autoclave y se dejó proseguir la polimerización a 85°C durante 3 horas mientras se mantenía la presión interna del autoclave a 6,0 kg/cm<sup>2</sup>. El suministro de la mezcla de gas se efectuó de manera que la presión interna del autoclave se mantuvo siempre a 6,0 kg/cm<sup>2</sup> durante el curso de la polimerización. Rmin/Rmax fué de 0,73. El polímero formado se sometió directamente a la filtración seguida por secado sin tratamiento para reducir al mínimo el residuo de catalizador. Se obtuvieron 927 g de un polvo, polímero, que tenía una viscosidad intrínseca de 1,34, una gravedad específica verdadera de 0,970, una dureza de Rockwell (escala R) de 62,4 y un módulo tensil (kg/cm<sup>2</sup>) de 1,26. El número de grupos metilo por 1000 átomos de carbono en la cadena del polímero fué de 1.98. El análisis del contenido de residuo del catalizador se muestra como sigue.

20

Residuo de catalizador en el polímero,		
ppm		
<u>Ti</u>	<u>Al</u>	<u>Cl</u>
35	42	80

Ejemplo 10 - 14

25 Se repitió una serie de los mismos procedi-

403283

29



mientos descritos en el Ejemplo 9, con la excepción de que el producto obtenido por la reacción entre  $TiCl_4$  y  $(C_4H_9)_{2,50}Al(OC_2H_5)_{0,50}$  y se empleó  $(C_4H_9)_{2,05}Al(OC_2H_5)_{0,95}$  como componentes de catalizador y el regulador de la -  
5 distribución del peso molecular se empleó como se ilustra en la Tabla 2. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

403283



TABLA 2

Nº de Ejemplos	Regulador de la distribución del peso molecular		Rmin / Rmax	Cantidad del polímero formado g	Residuo de catalizador en la cadena del polímero formado, ppm		
	Compuesto	Cantidad mmol			Ti	Al	Cl
10	ninguno	0	0,72	823	44	56	79
11	Butadieno-1,3	6	0,65	791	40	48	83
12	idem	15	0,60	775	49	60	80
13	Isopreno-1,3	15	0,68	806	39	51	75
14	Hexadieno-1,3	15	0,74	842	34	50	73

# 403283



TABLA 2 (Cont)

Viscosi- dad in- trínse- ca	Nº de gru- pos CH <sub>3</sub> por 1000 átomos de carbono - en el po- límero	Gravedad específi- ca verdä dera	$\bar{P}_m$ / Nm	Dureza de Rock well, escala R	Módulo tensil kg/cm <sup>2</sup>
1,30	2,11	0,970	11,4	60,0	121
1,35	2,00	0,973	7,9	63,9	130
1,24	1,85	0,975	4,7	67,5	135
1,27	1,94	0,970	5,8	69,1	132
1,38	1,86	0,972	5,5	68,0	136

29 MAYO 1972

403283



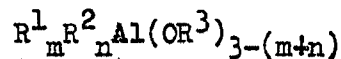
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un método para producir homo- o co-polímeros de etileno mediante la reacción de polimerización de etileno o entre etileno y una mono-olefina diferente del etileno que se caracteriza porque la reacción de polimerización se lleva a cabo en la presencia de un catalizador que se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de aluminio orgánico (I) de la fórmula

10



15

en donde  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,  $R^3$  representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene

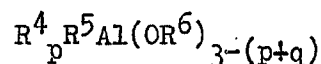
-7 JUL.



403283

hasta 8 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo que  
tiene hasta 8 átomos de carbono; y m y n representan  
cada uno un número de 0 o más, siempre que  $m + n =$   
= 2,20-2,85 con un compuesto de titanio que tiene por  
5 lo menos un átomo de halógeno por átomo de titanio del  
mismo a una temperatura de -70 a 50°C, y hacer reaccio  
nar subsecuentemente el producto de reacción hidrocar  
buro-insoluble con un compuesto de aluminio orgánico  
de la fórmula

10

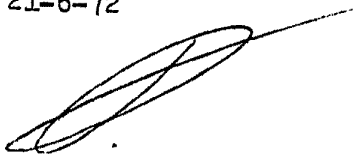


en donde  $R^4$  y  $R^5$  pueden ser iguales o diferentes y ca  
da uno representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4  
15 átomos de carbono,  $R^6$  representa un grupo alquilo que  
tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo que  
tiene hasta 8 átomos de carbono o un grupo cicloalqui  
lo que tiene hasta 8 átomos de carbono; y p y q repre  
sentan cada uno un número de 0 o más, siempre que  $p +$   
20  $q = 2,02-2,20$ .

2.- El método según la reivindicación 1 en  
donde el compuesto de titanio que tiene por lo menos  
un átomo de halógeno por átomo de titanio del mismo es  
un miembro elegido del grupo que consiste de tetraclo  
25 ruro de titanio, tricloruro de titanio, tricloruro de

21-6-72

- 31 -



403283



monobutoxititanio, dicloruro de dibutoxititanio y cloruro de tributoxititanio.

5 3.- El método según la reivindicación 1, en donde el compuesto de aluminio orgánico (I) se emplea en una cantidad de 0,05-50 moles por mol del compuesto de titanio.

10 4.- El método según la reivindicación 1, en donde el compuesto de aluminio orgánico (II) se emplea en una cantidad de 0,05-50 moles por mol de contenido de titanio del producto de reacción hidrocarburo-insoluble.

15 5.- El método según la reivindicación 1, en donde la reacción del compuesto orgánico con el compuesto orgánico (I) con el producto de reacción hidrocarburo-insoluble se efectúa durante el curso de la reacción de polimerización.

20 6.- El método según la reivindicación 1, en donde el catalizador se emplea en una cantidad de 0,1 mg. a 10 g por litro del sistema de reacción de polimerización.

25 7.- El método según la reivindicación 1, en donde la reacción de polimerización se lleva al cabo en la presencia de un hidrocarburo que tiene 4-20 átomos de carbono y un enlace doble conjugado con lo cual se regula una distribución del peso molecular del homo- o

403283

29 MAYO 1972



co-polímero de etileno resultante.

5 8.- Un método según la reivindicación 7, en donde el hidrocarburo es un miembro que se elige del grupo que consiste de butadieno-1,3, isopreno, hexa-  
dieno-1,3, 1-hexilbutadieno-1,3, 1-decilbutadieno, he-  
xatrieno-1,3,5, decatetraeno-1,3,7,9, 1,4-dibutilbu-  
tadieno-1,3, 1-ciclohexilbutadieno-1,3, 10-ciclohexil  
deca-dieno-1,3, 1-(4'-metilciclohexil)-butadieno-1,3,  
2-hexilbutadieno-1,3, y 1-pheniloctadieno-4,6 y 6-fe-  
nilhexadieno-1,3.

10

9.- El método según la reivindicación 7, en donde el hidrocarburo se emplea en una cantidad de -  
0,1-100 moles por mol de contenido de titanio del ca-  
talizador.

15

10.- Un método para producir homo- ó co-po-  
límeros de etileno.

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

20

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, P.A.

P.A.

29 MAYO 1972

Alberto de Elizaburu  
Por Poder

18-5-72  
JAR.