

415647



P.- 54.651

AFP - 4126

MEMORIA DESCRIPTIVA

C08f

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA

entidad japonesa

establecida en 25-1, 1-chome, Dojima-hamadori, Kita-ku,
Osaka, Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HOMOPOLIMEROS O COPOLI
MEROS DE ETILENO" (Clase Internacional C08f)

8.8.73
C.M.H.



La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar homopolímeros o copolímeros de etileno, y al catalizador para el mismo.

5 Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento para producir un polímero sólido de alto peso molecular, que tiene una excelente aptitud para ser tratado y excelentes propiedades mecánicas, por polimerización de etileno o entre etileno y una mono-olefina distinta del etileno, en presencia de un nuevo catalizador.

10 Se ha sabido, hasta ahora, preparar polímeros sólidos de alto peso molecular polimerizando etileno a bajas presiones, en presencia de un sistema de catalizador combinado que comprende un compuesto de un metal de transición perteneciente al Grupo IV-VIA del sistema periódico, y un
15 compuesto de aluminio de la fórmula general R_2AlX (donde R representa un grupo de hidrocarburo o hidrógeno, y X representa halógeno o un grupo alcoxi).

Anteriormente, los autores de la presente invención encontraron que para preparar polietileno con un alto
20 peso molecular, un nuevo catalizador de producto sólido de reacción obtenido por reacción entre un compuesto específico orgánico de aluminio, que contiene grupos alcoxi o grupos ariloxi y cloruros de titanio, y un compuesto orgánico específico de aluminio, tiene una elevada actividad catalítica y da un polímero altamente lineal, en comparación con
25



la del catalizador conocido.

5 No obstante, el polietileno preparado usando estos catalizadores conocidos convencionalmente tiene una distribución sólo insuficiente de pesos moleculares, no permite conseguir una elevada velocidad de extrusión en el momento en que se realizan los procedimientos de moldeo o procedimientos de fabricación de película, y tiende a causar fácilmente fractura de la masa fundida, y a dar una superficie rugosa sobre el artículo extruído.

10 Racientemente, a medida que los usos y las técnicas de moldeo se desarrollan y progresan constantemente, hay una fuerte demanda de polímeros que posean buenas propiedades de flujo de la masa fundida, en el momento del moldeo, en una gama de altos pesos moleculares (es decir, en un intervalo de bajo índice de fluidez en fusión (MI)), para uso como polímeros adecuados, por ejemplo en moldeo por soplado a gran escala. Para satisfacer los requerimientos antes citados, es sabido que es eficaz un polímero que tenga una distribución amplia de pesos moleculares.

15 Tratando de satisfacer las demandas anteriores, conservando al mismo tiempo una elevada actividad catalítica, los autores de la presente invención han hecho amplias e intensas investigaciones sobre el método de controlar la distribución de pesos moleculares en una polimerización a baja presión antes citadas.

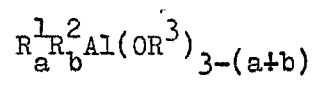


5 Como resultado, se ha logrado encontrar que puede prepararse polietileno con una más amplia distribución de pesos moleculares y excelentes propiedades de fluidez en estado fundido en un amplio intervalo de MI, empleando un catalizador extremadamente activo, usando un compuesto orgánico específico de aluminio como compuesto orgánico de aluminio para uno de los ingredientes del catalizador, con adición de un compuesto específico de titanio tetravalente.

10 Concretamente, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento y al nuevo catalizador para el mismo, para la polimerización de etileno o entre etileno y una monoolefina distinta del etileno, usando un catalizador que se obtiene por reacción entre

15 (A) un producto de reacción insoluble en hidrocarburos, que contiene menos de 0,3 grupos de alcoxi o ariloxi por átomo de titanio, que se obtiene haciendo reaccionar a una temperatura de no más de 50°C:

20 (i) un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general



25 donde R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-4 átomos de carbono



no,

R^3 representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-8 átomos de carbono, y a y b representan individualmente un número de 0 en adelante, con la condición de que $a + b = 2,20 - 2,85$

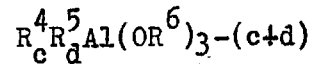
5

con

(ii) un compuesto de titanio que tiene al menos 3 átomos de halógeno por átomo de titanio del mismo.

10

(B) un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general



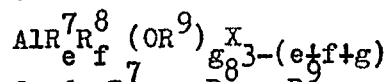
donde R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno de ellos representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-4 átomos de carbono,

15

R^6 representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-8 átomos de carbono, y c y d representan individualmente un número de 0 en adelante, con la condición de que $c + d = 2,02 - 2,20$;

20

6



donde R^7 , R^8 y R^9 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno de ellos representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-8 átomos de carbono,

25

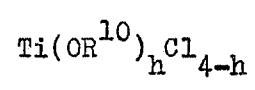


X representa un átomo de halógeno, y e y f re-
 presentan, individualmente, un número de 0 en
 adelante, con la condición de que $e + f =$
 1,0 - 2,0 y $g = 0,1 - 0,9,$

5

y

(C) un compuesto de titanio representado por la
 fórmula general

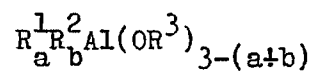


10

donde R^{10} representa un grupo de hidrocarburo
 que tiene 1-8 átomos de carbono, y
 h representa un número de 1,0 a 2,0.

Con relación al ingrediente (A), para el compues-
 to de un compuesto orgánico de aluminio [el ingrediente
 (A)-(i)] de la fórmula

15



los ejemplos de los grupos de hidrocarburo que tienen 1-4
 átomos de carbono representados por los R^1 y R^2 incluyen
 los grupos alcohilo tales como el grupo metil-, etil-, pro-
 pil- y butil-; y los ejemplos de grupos de hidrocarburos que
 tienen 1-8 átomos de carbono representados por R^3 incluyen
 los grupos alcohilo tales como el grupo metil-, etil-, pro-
 pil-, butil-, hexil- y octil-; grupos arilo tales como los
 grupos fenilo, metil-fenilo y etil-fenilo, y grupos cicloal

20

25



cohilo tales como el ciclohexilo, metil-ciclohexilo y etil-ciclohexilo. Estos compuestos pueden prepararse por reacción, en condiciones moderadas, entre trialcohol-aluminio y oxígeno, alcohol o trialcoxi-aluminio. El compuesto de titanio que tiene al menos 3 átomos de halógeno por cada átomo de titanio del mismo [el ingrediente (A)-(ii)] incluye por ejemplo uno de los compuestos, de tetracloruro de titanio, tricloruro de monoetoxititanio, tricloruro de monopropiloxititanio, tricloruro de monobutoxititanio, tricloruro de monohexiloxititanio, tricloruro de monoctiloxititanio, y tricloruro de monofenoxititanio o sus mezclas.

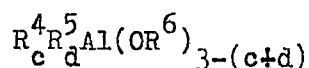
La reacción de los compuestos orgánicos de aluminio (A)-(i) con dicho compuesto de titanio (A)-(ii) puede efectuarse en un disolvente inerte tal como un hidrocarburo alifático, por ej. hexano, heptano o similar; un hidrocarburo aromático, por ej. benceno, xileno, o similar; y un hidrocarburo alicíclico, por ej. ciclohexano o metilciclohexano. En esta reacción, la temperatura es crítica, y es de 50°C o menos, preferiblemente 20°C o menor. La reacción a una temperatura superior a 50°C tiene una influencia perjudicial en el catalizador de polimerización presente, haciendo que disminuya extremadamente la actividad catalítica del mismo. La relación molar del compuesto orgánico de aluminio (A)-(i) a dicho compuesto de titanio (A)-(ii) es preferiblemente 0,05-50, y más preferiblemente 0,2-20, dado



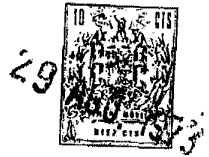
5 el alto grado de actividad catalítica deseada. Además, si la
reacción se completa, el producto de reacción insoluble en
hidrocarburos así obtenido muestra el mismo grado de efecto
catalítico, independientemente de si se separa o no el pro-
ducto de reacción del líquido de reacción. El producto de
reacción insoluble en hidrocarburos así obtenido, que contie-
ne menos de 0,3 grupos alcoxi o ariloxi por átomo de tita-
nio, es eficaz para conseguir los fines de la presente in-
vención. Un compuesto que contenga no menos de 0,3 grupos al
10 coxi o ariloxi muestra sólo una actividad catalítica enorme-
mente disminuída, y por lo tanto no es adecuado para el in-
grediente catalítico de la presente invención.

El ingrediente (B) del catalizador será explicado
en lo que sigue.

15 Para el compuesto orgánico de aluminio representa-
do por la fórmula general

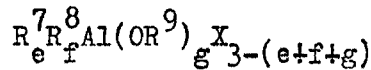


20 los ejemplos de los grupos de hidrocarburos que tienen 1-4
átomos de carbono representados por R^4 y R^5 incluyen los gru-
pos alcohilo tales como los grupos metilo, etilo, propilo y
butilo; y los ejemplos de grupos de hidrocarburo que tienen
1-8 átomos de carbono representados por R^6 incluyen los gru-
pos alcohilo tales como el grupo metilo, etilo, propilo y
25 butilo; los grupos arilo tales como el grupo fenilo, metil-



5 -fenilo y etil-fenilo, y grupos cicloalcohilo tales como los grupos ciclohexilo, metil-ciclohexilo y etil-ciclohexilo. Estos compuestos pueden prepararse por reacción, en condiciones moderadas, entre trialcohol-aluminio y oxígeno, alcohol o trialcoxi-aluminio.

Alternativamente, para el compuesto orgánico representado por la fórmula general

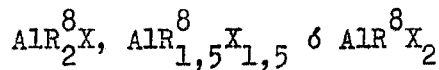


10 como ingrediente (B), los ejemplos de grupos de hidrocarburo que tienen 1-8 átomos de carbono representados por R⁷, R⁸ y R⁹ incluyen grupos alcohilo tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo y octilo; grupos arilo tales como el fenilo, metil-fenilo y etil-fenilo; grupos cicloalcohilo tales como ciclohexilo, metil-ciclohexilo y etil-ciclohexilo; y X incluye halógenos tales como cloro, bromo y yodo. El compuesto es obtenido haciendo reaccionar un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general



donde R⁷ y R⁹ representan un grupo de hidrocarburo que tiene 1-8 átomos de carbono.

25 con un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general

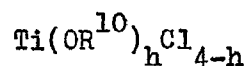


5 donde R⁸ representa un grupo de hidrocarburo que
 tiene 1-8 átomos de carbono, y X representa un átomo
 de halógeno.

10 La reacción del compuesto orgánico de aluminio que contiene
 grupo alcoxi o grupo ariloxi con compuesto orgánico de alu-
 minio que contiene halógeno es efectuada en un hidrocarburo
 inerte como disolvente diluyente, tal como un hidrocarburo
 alifático, por ej. hexano, heptano o similar; un hidrocarburo
 aromático, por ej. benceno, tolueno, xileno o similar; y
 un hidrocarburo alicíclico, por ej. ciclohexano o metilciclohe-
 xano, y la reacción es efectuada en condiciones moderadas,
 siendo la relación molar del primero al último de 1:10 a
15 10:1, y preferiblemente 1:5 a 5:1.

 La composición orgánica de aluminio así obtenida
 juega un papel importante como uno de los ingredientes de la
 invención, y da, con una excelente actividad catalítica, po-
 lietileno que tiene unas excelentes propiedades de fluidez
20 en estado fundido, en un amplio intervalo de MI.

 Para el compuesto de titanio tetravalente como in-
 grediente (C) representado por la fórmula general



25 los ejemplos del grupo de hidrocarburo que contiene 1-8 áto



mos de carbono incluyen grupos alcoholos tales como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo y octilo; grupos arilo tales como fenilo, metil-fenilo y etil-fenilo; y grupos cicloalcoholos tales como el ciclohexilo, metil-ciclohexilo y etil-ciclohexilo.

El valor de h en dicha fórmula general del compuesto de titanio tetravalente está en el intervalo de 1,0-2,0. Como se ilustra en el Control, el uso del compuesto estando el valor de h fuera del intervalo definido no permite alcanzar el efecto de la presente invención. El uso de, por ejemplo, tetracloruro de titanio y tetrabutóxido de titanio no puede dar ni elevada actividad ni distribución amplia de pesos moleculares, como se muestra en los Controles 1 y 2.

La reacción entre el producto de reacción insoluble en hidrocarburos del ingrediente (A), un compuesto orgánico de aluminio del ingrediente (B) y un compuesto de titanio del ingrediente (C) puede efectuarse añadiendo estos tres ingredientes del catalizador al sistema de polimerización, y la reacción de formación del catalizador puede efectuarse en el transcurso de la reacción de polimerización. La adición de cada uno de los ingredientes puede ser simultánea, o uno tras otro, y no es esencial el orden de adición de estos ingredientes. Alternativamente, la reacción para obtener el catalizador de polimerización de la presente invención puede efectuarse antes de la polimerización.

8.8.73
C.M.H.



La relación de reacción preferida de los ingredien
tes catalíticos para obtener una elevada actividad del cata
lizador es como sigue. La cantidad de compuesto orgánico de
aluminio del ingrediente (B), basada en 1 g. del producto
de reacción insoluble en hidrocarburos resultante es de 1-
5 -1000 milimoles, y preferiblemente 5-100 milimoles; y la
cantidad del compuesto de titanio del ingrediente (C), ba-
sada en 1 g. del producto insoluble en hidrocarburos resul-
tante es de 0,1-500 milimoles, preferiblemente 0,5-50 mili-
10 moles.

Al efectuar la reacción de polimerización, la con
centración de compuesto orgánico de aluminio del ingredien-
te (B) en el medio de polimerización es de 10-0,1 milimoles/
l. Puede emplearse de modo efectivo una concentración de no
15 más de 1,0 milimol/l. para obtener una actividad suficiente
mente elevada.

Como método de polimerización puede emplearse cual
quiera de los métodos de polimerización en suspensión o en
disolución conocidos.

20 La polimerización es efectuada en presencia de un
medio de reacción de polimerización que no contenga sustan-
cialmente impurezas prejudiciales para el catalizador. Los
ejemplos incluyen un hidrocarburo alifático, por ej. hexa-
no, heptano; un hidrocarburo aromático, por ej. benceno, to-
25 lueno, xileno; o un hidrocarburo alicíclico, por ej. ciclohe



xano o metilciclohexano. Este medio de polimerización es in-
 troducido en el recipiente de reacción, y después, cargando
 etileno a una presión de 1-20 kg/cm² bajo una atmósfera de
 gas inerte, puede efectuarse la reacción de polimerización
 5 a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente
 y 150°C, con agitación.

Además, con el fin de controlar el peso molecular
 del polímero puede añadirse hidrógeno gaseoso, un hidrocar-
 buro halogenado, o un compuesto organometálico, que tienden
 10 fácilmente a causar transferencia de cadena.

Como se ha explicado, el método de esta invención
 puede aplicarse, no sólo a la homopolimerización de etileno,
 sino también a la copolimerización de etileno con una monoole-
 fina distinta del etileno, tal como propileno, buteno-1 o
 15 hexeno-1.

El polietileno preparado por medio del catalizador
 de la presente invención tiene propiedades superiores como
 polímero de bajo MI. Concretamente, el polietileno de la in-
 vención posee excelente capacidad de ser transformado, pro-
 20 piedades preferidas de extrusión para artículos de película
 y moldeados por soplado, y una amplia distribución de pesos
 moleculares, y da una pieza moldeada superior, que tiene una
 superficie lisa y, siendo superior la densidad, propiedades
 mecánicas preferibles, tales como rigidez. Por su excelente
 25 fluidez a bajo intervalo de MI, el polietileno así obtenido

8.8.73
 C.M.H.



es adecuado para moldeo por soplado a gran escala, y adecuado además para moldeo de láminas con superior estabilidad dimensional y excelentes propiedades de pandeo.

5 Con el fin de explicar más las características de la presente invención, se hizo una comparación que se resume en la Tabla 1.

Tabla 1

Comparación de la presente invención con la Referencia 1

10	Método de polimerización	Actividad catalítica	Mw x 10 ⁴	Mw/Mn
	De la invención (Ejemplo 1)	985	9,26	16,3
	" " (Ejemplo 12)	1180	13,0	18,7
	Referencia 1	940	11,0	10,0

15 Nota 1. La unidad de actividad del catalizador es producción de polímero en (g)/ingrediente (A) (g) x presión parcial de monomero (Kg/cm²) x tiempo de polimerización (h.)

Nota 2. Mn indica peso molecular medio numérico.

20 Nota 3. Mw indica peso molecular medio en peso.

En la Tabla 1, Mw fué calculado por la ecuación

$$[\eta] = 6,8 \times 10^{-4} M_w^{0,67}$$

como se indica en el Journal of Polymer Science, 36, 91 (1959), y la relación Mw/Mn del peso molecular medio en peso (Mw) a peso molecular medio en número (Mn) fue medida por el

25



método GPC [Gel permeation chromatography (método de cromatografía de permeación de gel)]. M_w/M_n es una medida de la distribución de pesos moleculares, y cuanto mayor es el valor, más amplia es la distribución. La Tabla 1 muestra claramente el efecto de la invención que, en las mismas condiciones de polimerización, la presente invención (Ejemplo 1 y Ejemplo 12) da una relación M_w/M_n notablemente más elevada, lo que muestra una distribución de pesos moleculares más amplia que la de la Referencia 1, manteniendo la misma actividad del catalizador que la de la Referencia 1.

Además, el uso del compuesto orgánico de aluminio $R_e^7 R_f^8 (OR^9)_g X_{3-(e+f+g)}$ como uno de los ingredientes, da un polímero de alto peso molecular que tiene una distribución particularmente amplia de pesos moleculares.

Como se describe en la bibliografía, por ejemplo T. Moll Organometallic Reactions (Reacciones Organometálicas) Vol. 1 pág. 20-22, John Wiley and Sons, un compuesto orgánico de aluminio que contiene grupos alcoxi o ariloxi forma un dímero del tipo de puente mixto. De modo similar, el efecto del catalizador según la presente invención se supone que no es el de una simple mezcla de ingredientes orgánicos de aluminio.

La presente invención será ilustrada además por los siguientes Ejemplos y Controles, pero no está limitada



los mismos. En el Ejemplo, Mw/Mn fue medida como en la Tabla 1. La densidad fue medida según la norma ASTM D-1505, y el MI, que indica el índice de fluidez en estado fundido, fue medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg., según la norma ASTM D-1238. R significa el cociente del valor medido bajo las mismas condiciones que en la medida de MI usando una carga de 21,6 kg, dividido por el MI; y cuanto mayor es este valor, más excelente es la fluidez.

Ejempló 1

Se preparó $(C_2H_5)_2,40Al(OC_2H_5)_{0,60}$ como sigue: 80 milimoles de trietilaluminio, 20 milimoles de trietoxialuminio y 100 ml. de n-pentano purificado se introdujeron en un matraz que tenía una capacidad de 300 ml., y se agitó a 40°C durante 3 horas, y después se destiló a presión reducida para eliminar por completo el n-pentano. Se obtuvieron 12,4 g. de un producto de reacción, con un rendimiento de 100%.

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

Después se introdujeron en un matraz de 300 ml. 20 milimoles de Cl_4Ti , 20 milimoles del $(C_2H_5)_2,40Al(OC_2H_5)_{0,60}$ antes preparado y 50 ml. de n-heptano. La mezcla se dejó



reaccionar, agitando mientras tanto, a 10°C durante 3 horas, bajo una atmósfera de nitrógeno. Los 110 mg. resultantes de producto insoluble en hidrocarburos (en este producto, la relación molar de $\text{OC}_2\text{H}_5/\text{Ti}$ es 0,1), 5 milimoles de

5 $(\text{C}_2\text{H}_5)_{2,04}\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,96}$ preparado por el mismo método empleado para la preparación de $(\text{C}_2\text{H}_5)_{2,40}\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,60}$ y 3 milimoles de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, fueron introducidos en un autoclave con una capacidad de 5,0 litros (manteniéndose el interior seco y bajo vacío). Después se añadieron al autoclave

10 3,5 litros de n-heptano desgasificado y deshidratado y después se calentó de modo que la temperatura interior del autoclave se mantuvo a 80°C. Después de suministrar gas hidrógeno al autoclave para mantener la presión interna del mismo en $3,0 \text{ kg/cm}^2$, se suministró etileno al autoclave y

15 se agitó, manteniendo la presión interior del autoclave en $6,0 \text{ kg/cm}^2$ durante 2 horas, para efectuar la polimerización. Una vez terminada la polimerización, el polímero obtenido fue sometido a tratamiento con alcohol para extraer el residuo de catalizador, y después se sometió a filtración y después secado, dando 650 g. de polímero. Las propiedades del

20 polímero así obtenido eran un Mw de 92.600 y una relación Mw/Mn de 16,3.

Ejemplos 2-6

25 Se efectuó la polimerización de etileno, variando la composición del catalizador y las condiciones de polime-



5 rización. Los resultados se resumen en la Tabla 2. Se empleó el mismo aparato y se siguió el mismo procedimiento para polimerizar etileno que en el Ejemplo 1. El rendimiento y las propiedades del polímero obtenido se muestran en la Tabla 2.

Referencia 1

10 Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, salvo en que no se usó uno de los ingredientes del catalizador, el $TiCl_3(OC_4H_9)$. Se obtuvieron 620 g. de polímero pulverulento blanco, cuyas propiedades eran un Mw de 110.000 y una Mw/Mn de 10,0.

Control 1

15 Se repitió al mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se empleó $TiCl_4$ en lugar de $TiCl_3(OC_4H_9)$, y se obtuvieron en total 110 g. de polímero pulverulento blanco, y una pequeña proporción de polímero en forma de cinta y de terrones. Las propiedades del polímero pulverulento blanco eran un Mw de 120.000 y una Mw/Mn de 12,5.

20 Control 2

25 Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, excepto que se empleó $Ti(OC_4H_9)_4$ en lugar de $TiCl_3(OC_4H_9)$. Se obtuvieron 80 g. de polímero pulverulento blanco, cuyas propiedades eran un Mw de 78.000 y una relación Mw/Mn de 6,4.



Ejemplo 7

30 milimoles de $(C_2H_5)_{2,30}Al(OC_2H_5)_{0,70}$, 30 milimoles de $TiCl_4$, y 60 ml. de n-hexano se introdujeron en un matraz de 300 ml. y se dejaron reaccionar a $-10^\circ C$ bajo atmósfera de nitrógeno, con agitación. Después se introdujeron en un autoclave de una capacidad de 5 litros (cuyo interior era mantenido seco y bajo vacío), 2,3 ml. de la suspensión así obtenida que contenía producto insoluble en hidrocarburos (en este producto, la relación de OC_2H_5/Ti es de 0,1), 5 milimoles de $(C_2H_5)_{2,10}Al(OC_2H_5)_{0,90}$, preparado por el mismo método empleado para la preparación de $(C_2H_5)_{2,30}Al(OC_2H_5)_{0,70}$ y 3 milimoles de $TiCl_{2,5}(OC_4H_9)_{1,5}$. Además, se añadieron al autoclave 3,5 litros de n-heptano desgasificado y deshidratado, y después se calentó de modo que la temperatura interior del autoclave se mantuvo en $80^\circ C$. Después se suministró etileno mientras se mantenía la presión interior a 3 kg/cm^2 manométricos, y la polimerización se efectuó durante 2 horas. Una vez terminada la polimerización, el polímero obtenido fue sometido a tratamiento con alcohol para extraer el residuo del catalizador, y después fue sometido a filtración seguida de secado, dando 710 g. de polímero. Las propiedades del polímero obtenido eran: M_w 170.000 y M_w/M_n 15,8.

Ejemplo 8

Se repitió el mismo procedimiento descrito en el



Ejemplo 7, excepto que se emplearon como catalizador el producto de reacción entre $TiCl_4$ y $(C_2H_5)_{2,20}Al(OC_4H_9)_{0,80}$, y $Ti(OC_4H_9)Cl_3$. Se obtuvieron 670 g. de polímero pulverulento blanco, cuyas propiedades eran M_w 220.000 y M_w/M_n 16,3.

5

Ejemplo 9

Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 7, excepto que se empleó como catalizador el producto de reacción de $TiCl_4$ y $(C_4H_9)_{2,25}Al(OC_8H_{17})_{0,75}$, $(CH_3)_{2,1}Al(OC_2H_5)_{0,85}$ y $TiCl_{3,0}(OC_4H_9)$. Se efectuó la polimerización a una presión interior de 4 kg/cm^2 manométricos, y se obtuvieron 580 g. de polietileno, cuyas propiedades eran $M_w=168.000$, y $M_w/M_n=15,8$.

10

Ejemplo 10

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 7, excepto que se emplearon como catalizador el producto de reacción de $TiCl_4$ y $(C_2H_5)_{2,30}Al(OCH_3)_{0,70}$, $(C_4H_9)_{2,04}Al(OC_2H_5)_{0,96}$ y $TiCl_3(OC_2H_5)$. Se obtuvieron 610 g. de polímero pulverulento blanco, cuyas propiedades eran $M_w=149.000$ y $M_w/M_n=16,9$.

20



Ejemplo 11

Tabla 2

El número entre paréntesis indica concentración

Unidad: milimoles

		Condiciones de polimerización			
Ejemplo Nº	Presión parcial de hidrógeno, Kg/cm ² mono- métricos	Presión par- cial de monó- mero, Kg/cm ² monométricos	Temperatura de polime- rización °C	Tiempo de polimeri- zación hr	
5	2	3,0	80	2	
10	3	1,0	3,0	85	2
	4	1,0	3,0	85	2
15	5	1,0	3,0	85	2
	6	0	3,0	80	2



Tabla 2 (continúa)

Resultado		
Producción	Mwx10 ⁴	Mw/Mn
5	g	
10		
15		



Tabla 2 (continúa)

Ejemplo Nº	Catalizador			
	Producto de reacción insoluble en hidrocarburos			
	Ingrediente de Al	Ingrediente de Ti	Condiciones de reacción Temperatura (°C) x horas (hr.)	Canti- dad (mg)
2	$AlEt_{2.4}(OEt)_{0.6}$ (20)	Cl_4Ti (20)	10x3	110
3	"	"	"	"
4	"	"	"	"
5	$AlEt_{2.80}(OEt)_{0.20}$ (20)	Cl_4Ti (20)	0x3	"
6	$AlEt_{2.20}(OEt)_{0.80}$ (20)	Cl_4Ti (20)	-5x3	"



Tabla 2 (continúa)

Catalizador		
5	Compuesto de Al	Compuesto de Ti
	$\text{AlEt}_{2,12}(\text{OEt})_{0,88}$ (5)	$\text{TiCl}_{3,0}(\text{On-Bu})$ (3)
10	$\text{AlEt}_{2,20}(\text{OEt})_{0,80}$ (4)	$\text{TiCl}_2(\text{Oiso-Pr})_2$ (2)
	$\text{AlEt}_{2,02}(\text{On-Bu})_{0,98}$ (15)	$\text{TiCl}_3(\text{OEt})$ (3)
15	$\text{AlEt}_{2,20}(\text{OMe})_{0,80}$ (5)	$\text{TiCl}_{2,5}(\text{On-Bu})_{1,5}$ (2)
20	$\text{AlEt}_{2,05}(\text{OEt})_{0,95}$ (15)	$\text{TiCl}_{2,5}(\text{OEt})_{1,5}$ (3)



30 milimoles de $(C_2H_5)_{2,80}Al(OC_2H_5)_{0,20}$, preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1, 30 milimoles de $TiCl_{3,5}(OC_4H_9)_{0,5}$ y 60 ml. de n-hexano, se introdujeron en un matraz de 300 ml., y se dejaron reaccionar a $-10^{\circ}C$ bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación, durante 3 horas. Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 7, excepto en que la mezcla gaseosa de etileno-propileno que contenía 0,40% de propileno fue polimerizada usando como catalizador 2,3 ml. de la suspensión antes obtenida, que contenía producto insoluble en hidrocarburos (siendo de 0,2 en el producto la relación molar de OC_4H_9/Ti), 5 milimoles de $(C_2H_5)_{2,10}Al(OC_2H_5)_{0,90}$ preparado por el mismo método empleado para la preparación de $(C_2H_5)_{2,80}Al(OC_2H_5)_{0,20}$ y 3 milimoles de $Ti(OC_4H_9)_{1,5}Cl_{2,5}$. Se obtuvieron 530 g. de polímero pulverulento blanco, cuyas propiedades eran un Mw de 98.000 y Mw/Mn 13,8.

Ejemplo 12

20 milimoles de tetracloruro de titanio, 20 milimoles de un compuesto orgánico de aluminio de la fórmula general $(C_2H_5)_{2,7}Al(OC_2H_5)_{0,3}$, preparado por reacción de trietil-aluminio con etanol, y 50 ml. de n-heptano, fueron introducidos en un matraz de 300 ml.; la reacción se efectuó bajo atmósfera de nitrógeno, a $0^{\circ}C$ y durante 3 horas, con agitación; y el producto resultante insoluble en hidrocarburos fue aislado, y después lavado con n-heptano. La rela-



ción molar de OC_2H_5/Ti en el producto así obtenido era 0,05.

0,16 g. del producto insoluble en hidrocarburos así obtenido, un ingrediente orgánico de aluminio $(C_2H_5)_1,80Al(OC_2H_5)_0,58Cl_0,62$ que constaba de 1,12 milimoles de n-butóxido de dietil-aluminio, y 0,800 milimoles de sesquicloruro de etilaluminio, 0,80 milimoles de tricloruro de isopropiloxi-titanio, y 1,6 litros de n-heptano desgasificado y deshidratado, fueron introducidos en un autoclave de una capacidad de 3 litros (cuyo interior era mantenido seco y bajo vacío). La temperatura interior del autoclave se mantuvo en 80°C, y se pusieron a presión etileno e hidrógeno, de tal modo que la presión parcial de hidrógeno fuera el 25% de la presión total, que se mantuvo a 5,0 kg/cm² manométricos. Manteniendo este nivel de presión, se suministró etileno para efectuar la reacción de polimerización durante 1 hora. La suspensión resultante fue tratada con metanol y secada, obteniéndose 470 g. de polímero pulverulento. El MI del polímero y la R del polímero eran, respectivamente, de 0,11 y 135, y el Mw/Mn era 18,7.

20 Ejemplo 13

Se efectuó la polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo 12, usando como catalizador 0,16 g. de producto insoluble en hidrocarburos (siendo 0,1 la relación de OC_2H_5/Ti) obtenido siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 12 haciendo reaccionar 20 milimoles de



5 tetracloruro de titanio con 20 milimoles de un compuesto orgánico de aluminio de la fórmula $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_{2,4}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,6}$ a 10°C durante 3 horas; un ingrediente orgánico de aluminio $(\text{CH}_3)_{1,33}(\text{C}_2\text{H}_5)_{0,67}\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{0,67}\text{Cl}_{0,33}$ que constaba de 1,38 milimoles de n-butóxido de dimetil-aluminio y 0,64 milimoles de cloruro de dietil-aluminio; y 0,50 milimoles de dicloruro de di-n-propoxi titanio. Se obtuvieron 495 g. de polímero pulverulento, cuyo MI era 0,095, R era 125 y Mw/mn era 18,3.

Ejemplos 14-25

10 Como se muestra en la Tabla 3, se efectuaron polimerizaciones variando un ingrediente orgánico de aluminio (ingrediente (B)), y el ingrediente de titanio tetravalente (ingrediente (C)). Como producto insoluble en hidrocarburos se empleó 0,16 g. del producto sintetizado en el Ejemplo 13,
15 y las condiciones de polimerización fueron las mismas descritas en el Ejemplo 13. Los resultados se resumen en la Tabla.

Ejemplo 26

20 Se efectuó la polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo 13, usando como catalizador 0,16 g. del producto insoluble en hidrocarburos (siendo 0,12 la relación molar de $\text{OC}_2\text{H}_5/\text{Ti}$) obtenido siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 13 haciendo reaccionar 20
25 milimoles de tetracloruro de titanio con 30 milimoles de un compuesto orgánico de aluminio de la fórmula $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_{2,4}$



(OC₂H₅)_{0,6} a 10°C durante 3 horas; un ingrediente orgánico de aluminio, (CH₃)_{1,83}Al(OC₂H₅)_{0,67}Cl_{0,5} que constaba de 1,6 milimoles de etóxido de dimetil-aluminio y 0,8 milimoles de sesquicloruro de metil-aluminio; y 0,56 milimoles de compuesto de titanio de la fórmula Ti(On-C₄H₉)_{1,25}Cl_{2,75}. Se obtuvieron 395 g. de polímero cuyo MI era de 0,15, R era de 133 y Mw/Mn era 18,6

Ejemplo 27

Se repitió el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 26, excepto que se pusieron a presión etilero e hidrógeno de modo que la presión parcial de hidrógeno fuera el 15% de la presión total, usando como catalizador 0,16 g. de producto insoluble en hidrocarburos (siendo 0,15 la relación molar de OC₄H₉/Ti) obtenido siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 26, haciendo reaccionar 20 milimoles de compuesto de titanio de la fórmula Ti(On-C₄H₉)_{0,5}Cl_{3,5} con 20 milimoles de compuesto orgánico de aluminio de la fórmula (CH₃)_{1,0}Al(C₂H₅)_{1,55}(On-C₄H₉)_{0,45}; un ingrediente orgánico de aluminio, (i-C₄H₉)_{0,67}Al(On-C₄H₉)_{0,67}Cl_{0,66} que constaba de 1,6 milimoles de butóxido de di-isobutil-aluminio y 0,8 milimoles de dicloruro de isobutil-aluminio; 0,8 milimoles de cloruro de n-butoxi-titanio. Se obtuvieron 450 g. de polímero, cuyo MI era 0,085, R era 130 y Mw/Mn era 18,5.

Ejemplo 28

Se efectuó la polimerización en las mismas condi-



5 ciones que en el Ejemplo 26, usando como catalizador 0,16 g. de producto insoluble en hidrocarburos (siendo 0,03 la relación molar de OCH_3/Ti) obtenido siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 27, haciendo reaccionar 20 milimoles de tetracloruro de titanio con 20 milimoles de un compuesto orgánico de aluminio de la fórmula $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2,60\text{Al}(\text{OCH}_3)_{0,40}$ a -10°C durante 4 horas; un ingrediente orgánico de aluminio, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_{1,75}\text{Al}(\text{OCH}_3)_{0,75}\text{Cl}_{0,50}$ que constaba de 2,4 milimoles de metóxido de di-isobutil-aluminio y 0,8 milimoles de dicloruro de isobutil-aluminio y 0,8 milimoles de tricloruro de n-butoxi-titanio. Se obtuvieron 435 g. de polímero, cuyo MI era de 0,041, R era 165 y Mw/Mn era 20,0.

Ejemplo 29

15 Se efectuó la polimerización en las mismas condiciones que en el Ejemplo 28, usando como catalizador 1/25 de la suspensión que contenía producto insoluble en hidrocarburos no filtrado preparado según el Ejemplo 28; 0,48 milimoles de un ingrediente orgánico de aluminio, $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,6}\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_{0,6}\text{Cl}_{0,8}$ que constaba de 0,48 milimoles de ciclohexóxido de dietil-aluminio y 0,32 milimoles de dicloruro de etil-aluminio, y 0,8 milimoles de tricloruro de n-propoxi-titanio. Se obtuvieron 470 g. de polímero, cuyo MI era 0,12, R era 115 y Mw/Mn era 17,8.



Tabla 3

Ejemplo	Ingrediente (B)		
	Compuesto	Cantidad mmoles	
5	14	$(i-C_4H_9)_{1,83}Al(OC_2H_5)_{0,67}Cl_{0,5}$	1,92
	15	$(i-C_4H_9)_{1,83}Al(OC_2H_5)_{0,67}Cl_{0,5}$	1,92
	16	$(C_2H_5)_{1,83}Al(On-C_4H_9)_{0,83}Cl_{0,34}$	1,92
10	17	$(C_2H_5)_{1,67}Al(On-C_4H_9)_{0,67}Cl_{0,66}$	1,92
	18	$(C_2H_5)_{1,33}Al(On-C_4H_9)_{0,33}Cl_{1,34}$	1,92
	19	$(C_2H_5)_{1,17}Al(On-C_4H_9)_{0,17}Cl_{1,66}$	1,92
	20	$(n-C_4H_9)_2Al(OC_2H_5)_{0,67}Cl_{0,33}$	1,92
15	21	$(n-C_4H_9)_{1,83}Al(OC_2H_5)_{0,67}Cl_{0,5}$	1,92
	22	$(n-C_4H_9)_{1,67}Al(OC_2H_5)_{0,67}Cl_{0,66}$	1,92
	23	$(C_2H_5)_{1,33}Al(i-C_4H_9)_{0,33}$ $Al(OC_8H_{17})Cl_{0,67}$	0,96
20	24	$(n-C_6H_{13})_2Al(OC_2H_5)_{0,67}Cl_{0,33}$	0,96
	25	$(i-C_3H_7)_{1,72}Al(OC_2H_5)_{0,70}Cl_{0,58}$	3,72

8.8.73
C.M.H.



Tabla 3 (continúa)

	Ingrediente (C)		Producción g	MI	R	Mw Mn
	Compuesto	Cantidad mmol				
5	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$	0,64	445	0,052	155	19,5
	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	0,64	510	0,12	115	17,8
10	$\text{Ti}(\text{Oiso-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$	0,80	450	0,18	122	18,1
	$\text{Ti}(\text{Oiso-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$	0,80	425	0,082	132	18,6
	$\text{Ti}(\text{Oiso-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$	0,80	430	0,091	143	19,0
	$\text{Ti}(\text{Oiso-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$	0,80	320	0,065	126	18,3
15	$\text{Ti}(\text{On-C}_2\text{H}_9)\text{Cl}_3$	0,70	390	0,15	118	17,9
	$\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$	0,70	425	0,10	135	18,7
	$\text{Ti}(\text{On-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$	0,70	470	0,072	145	19,1
	$\text{Ti}(\text{On-C}_6\text{H}_{13})\text{Cl}_3$	0,56	435	0,025	188	20,6
20	$\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_3$	0,56	350	0,14	131	18,5
	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{2,5}$	0,56	420	0,16	115	17,8



Ejemplo 30

5 Se repitió el mismo procedimiento descrito en el
Ejemplo 28, excepto que se usó etileno que contenía 0,4 mo-
les % de propileno; se pusieron a presión hidrógeno y el eti-
leno que contenía propileno, de modo que la presión parcial
de hidrógeno fuera el 10% de la presión total, y la presión
total se mantuvo en 4 kg/cm² manométricos. Se obtuvieron 530
g. de polímero, cuyo MI era 0,14, R era 102, y Mw/Mn era
17,3.

10 La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Japón, el 8 de Junio de 1972, bajo el nº 56454/
1972, y el 8 de Junio de 1972 bajo el nº 56455/1972, se ac-
ge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto so-
bre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

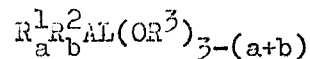
20

25 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de

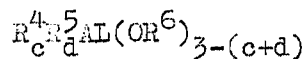
27 ABR 1975

Invencción en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar homopolímeros o copolímeros de etileno por reacción de polimerización de etileno o entre etileno y una monoolefina distinta del etileno, caracterizado porque la reacción de polimerización es efectuada en presencia de un catalizador que es obtenido por reacción entre (A) el producto de reacción insoluble en hidrocarburos, que contiene menos de 0,3 grupos alcoxi o ariloxi por átomo de titanio, que es obtenido haciendo reaccionar (i) un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general



15 donde R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-4 átomos de carbono, R^3 representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-8 átomos de carbono, y a y b representan individualmente un número de 0 en adelante, con la condición de que $a + b$ sea 2,20 - 2,85, con (ii) un compuesto de titanio que tiene al menos 3 átomos de halógeno por cada átomo de titanio del mismo, a una temperatura de no más de 50°C; (B) un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general

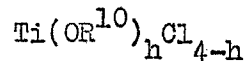


27.8.75
LRS.

M/G



donde R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes y cada uno
 representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-4 átomos
 de carbono, R^6 representa un grupo de hidrocarburo que
 tiene 1-8 átomos de carbono, y c y d representan indivi-
 5 dualmente un número de 0 en adelante, con la condición
 de que $c + d = 2,02 - 2,20$; ó $AlR_e^7R_f^8(OR^9)_gX_{3-(c+f+g)}$ don-
 de R^7 , R^8 y R^9 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno
 representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-8 átomos
 de carbono, X representa un átomo de halógeno, y e y f
 10 representan individualmente un número de 0 en adelante,
 con la condición de que $e + f = 1,0 - 2,0$; $g = 0,1 - 0,9$,
 y (C) un compuesto de titanio representado por la fórmula
 general



15 donde R^{10} representa un grupo de hidrocarburo que tiene
 1-8 átomos de carbono, y h representa un número de 1,0 -
 - 2,0.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación
 1ª, en el que dicha reacción de polimerización se lleva
 a cabo en presencia de un hidrocarburo alifático, aromá-
 tico o alicíclico.

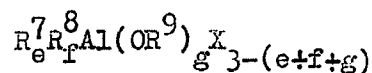
25 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación
 2ª, en el que la reacción de polimerización se lleva a
 cabo a una presión de etileno de 1-20 kg/cm².



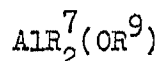
4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que la polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 150°C.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que dicha reacción de polimerización es efectuada en presencia de un catalizador obtenido por reacción, con respecto a 1 g. de (A), de 1-1000 milimoles de (B) y 0,1-500 milimoles de (C).

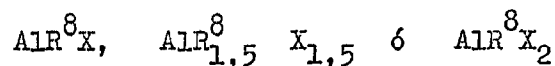
10 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que dicho (B) es un compuesto orgánico de aluminio, representado por la fórmula general



15 que se obtiene haciendo reaccionar un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general



20 donde R⁷ y R⁹ representan un grupo de hidrocarburo que tiene 1-8 átomos de carbono, con un compuesto orgánico de aluminio representado por la fórmula general



25

27 ABO



donde R^8 representa un grupo de hidrocarburo que tiene 1-8 átomos de carbono, y X representa un átomo de halógeno.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que (A) es un compuesto obtenido por reacción entre $(C_2H_5)_aAl(OCH_3)_{3-a}$, $(C_2H_5)_aAl(OC_2H_5)_{3-a}$, $(C_2H_5)_aAl(OC_4H_9)_{3-a}$, $(C_3H_7)_aAl(OC_2H_5)_{3-a}$, $(C_4H_9)_aAl(OC_2H_5)_{3-a}$ y $TiCl_4$, $TiCl_3(OC_4H_9)$, $TiCl_3(OC_3H_7)$, donde a representa un número de 2,20 a 2,85 (B) es un compuesto de la fórmula $(C_2H_5)_cAl(OCH_3)_{3-c}$, $(C_2H_5)_cAl(OC_2H_5)_{3-c}$, $(C_2H_5)_cAl(OC_4H_9)_{3-c}$, $(C_4H_9)_cAl(OC_2H_5)_{3-c}$, $(C_2H_5)_eAl(OCH_3)_gCl_{3-(e+g)}$, $(C_2H_5)_eAl(OC_3H_7)_gCl_{3-(e+g)}$, $(C_2H_5)_eAl(OC_4H_9)_gCl_{3-(e+g)}$, $(CH_3)_eAl(OC_2H_5)_gCl_{3-(e+g)}$, $(C_3H_7)_eAl(OC_2H_5)_gCl_{3-(e+g)}$ ó $(C_4H_9)_eAl(OC_2H_5)_gCl_{3-(e+g)}$ donde c representa un número de 2,02 a 2,20, e representa un número de 1,0 a 2,0 y g representa un número de 0,1-0,9, y (C) es un compuesto de fórmula $Ti(OC_3H_7)Cl_3$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$ ó $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha monoclefina distinta del etileno es propileno, buteno-1 o hexeno-1.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho catalizador es añadido en el transcurso de la reacción de polimerización.

25-8-75 *M.C.*



27

10ª.- Un procedimiento para preparar homopolí-
meros o copolímeros de etileno.

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

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

Madrid,
P.A.

27 AGO. 1975

10

Alfonso de Linares

Por Poder.

25-8-75
jui