

2 - 19.065

1174 S

19 ENE 1960



254099

254099

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STALICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en
2 van der Maessenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE HIDROCARBUROS
 α -OLEFINICOS".

La invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de hidrocarburos alfa-olefínicos que contienen por lo menos tres átomos de carbono en la molécula mediante catalizadores obtenidos añadiendo juntos un compuesto alquil aluminio y un
5 producto de reacción que contenga titanio (total o principalmente en forma de tricloruro de titanio), cuyo producto ha sido obtenido haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con un hidruro o con un compuesto organometálico de un metal de los grupos 12-3^o del sistema periódico y se ha calentado después a una temperatura comprendida entre 150 y 500^o C. Un procedimiento de este tipo
10

25 4099



se ha descrito en la patente española No. 247.016.

Calentando el producto de reacción que contiene titanio, que se ha formado a una temperatura inferior a 100° C., se obtiene una sustancia que contiene una nueva modificación de tricloruro de titanio que, en presencia de un compuesto de alquil-aluminio, es capaz de conseguir que la polimerización, por ejemplo de propileno, transcurra en forma de reacción fuertemente estereoespecífica con el resultado de que se obtiene un polímero principalmente isotáctico.

Si el producto de reacción que contiene titanio se calienta a una temperatura desde 200 a 250°C., por lo menos durante 3 horas, antes de que se utilice como catalizador en unión con un compuesto de alquil aluminio, se obtiene un catalizador que reúne una buena estereoespecificidad con una buena actividad. (Se entiende aquí por "actividad" la cantidad de polímero que puede producirse por unidad de peso de catalizador por unidad de tiempo).

En nuestra patente española No. 247.016 hemos mencionado que el producto de reacción que contiene titanio, calentado, y el compuesto de alquil aluminio, pueden ponerse juntos antes de empezar el proceso de polimerización, pero no es necesario. Se ha establecido ahora que se consiguen ventajas definidas al poner en contacto el producto de reacción que contiene titanio con el compuesto de alquil aluminio y/o un alcohol antes de que el catalizador se ponga en contacto con el monómero hidrocarbonado, durante 3 minutos por lo menos. Mediante dicho procedimiento, se pueden obtener polímeros que poseen a la vez elevada estereoespecificidad y valores de actividad y/o que son de peso molecular mayor que los que se consiguen por otros procedimientos.

La presente invención, según esto, se basa en un procedi-

25 1000

1954



miento para la polimerización de hidrocarburos alfa-olefínicos, que contienen por lo menos 3 átomos de carbono en la molécula, en presencia de un catalizador formado por la adición de un compuesto de alquil aluminio a un producto de reacción que contiene titanio, total o principalmente en forma de tricloruro de titanio, cuyo producto ha sido obtenido haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con un hidruro o un compuesto organometálico de un metal de los grupos 1^a-3^a del sistema periódico y que posteriormente se ha calentado a una temperatura de 150-500^o C., en el que el producto de reacción que contiene titanio se pone en contacto, durante 3 minutos por lo menos, con un compuesto alquil aluminio y/o un alcohol antes de entrar en contacto con el monómero hidrocarbonado para comenzar la polimerización.

El producto de reacción que contiene titanio que constituye un componente catalítico se forma haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con un hidruro o compuesto organometálico de un metal de los grupos 1^a a 3^a del sistema periódico. Muchos de los compuesto reductores de metales del grupo 1^a a 3^a, muy adecuados, figuran en nuestra patente española No. 247.016. Como se indica en esta última solicitud, la mezcla de reacción resultante de esta reacción puede utilizarse en conjunto en la polimerización pero, si se desea, se separan de la mezcla los subproductos en forma de agente de reducción clorado, por ejemplo, por filtración o destilación.

La selección del compuesto de alquil aluminio o del alcohol con el cual se pone en contacto el producto de reacción que contiene titanio antes de la polimerización, no es crítica. Se menciona, a modo de ejemplo, el uso de uno o de una mezcla de dos o más de los compuestos: trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, hidruro de diisobutil aluminio, cloruro de dipropil alumi-

20 4099



5. nic, o uno o una mezcla de los alcoholes: alcohol etílico, alcohol isopropílico y alcohol butílico normal. Para mayor sencillez, la cantidad de compuesto de aluminio o alcohol empleada para el contacto de prepolimerización puede corresponder a la cantidad que tenga que haber presente durante la reacción de polimerización, por ejemplo, 0,5-10 mgat de aluminio por mgat de titanio o 0,10-1,00 mmol. de alcohol por mgat de titanio. Sin embargo, se puede emplear una cantidad menor de compuesto de alquil aluminio o de alcohol durante el periodo de contacto de pre-polimerización y añadir una cantidad adicional de un compuesto o compuestos de alquil aluminio o un alcohol o alcoholes inmediatamente antes de la reacción de polimerización o durante la misma.

15 El efecto favorable que ejerce el contacto del compuesto de alquil aluminio o el alcohol con el producto de reacción que contiene titanio sobre la estereoespecificidad del producto es difícil de explicar. Durante el contacto, el producto de reacción tratado por el calor que contiene titanio, de color violeta, sigue con este color, de manera que a simple vista no puede apreciarse ninguna alteración. Durante el contacto con un compuesto de alquil aluminio en ausencia de un hidrocarburo alfa-olefínico, la estereoespecificidad aumenta mientras que la actividad del catalizador disminuye ligeramente.

25 Es notable que la polimerización de propileno con un producto de reacción que contiene titanio, que no haya estado, antes del contacto con propileno, en contacto con un compuesto de alquil aluminio o con un alcohol, transcurre aparentemente mucho más deprisa en la fase inicial (aproximadamente los 15 primeros minutos) que después, y también que el porcentaje de material isotáctico formado en los 15 primeros minutos sea mu-

25 4099

19 ENE



cho menor que el porcentaje producido después. Si se realiza una polimerización con un producto de reacción que contenga titanio que, antes de la polimerización, ha estado en contacto con un compuesto alquil aluminio o con un alcohol, la velocidad inicial de polimerización no es tan elevada. Al contrario, la velocidad de polimerización permanece aproximadamente constante a un valor ligeramente inferior al que se mide después de los 15 primeros minutos en el experimento primero.

Si la duración del contacto es menor de 3 minutos, la estereoespecificidad aumenta de modo indudable, pero este incremento no es muy fuerte. De preferencia, el contacto se mantiene durante 10-120 minutos a 25-75° C. A temperaturas menores, el periodo de contacto requerido se haría tan prolongado que no sería práctico, mientras que, a temperaturas mayores, habría que emplear periodos de contacto tan breves que el proceso sería difícil de realizar en escala industrial. Aparte de esto, el incremento de la estereoespecificidad no es muy grande en ningún caso. La mejor combinación de estereoespecificidad y actividad se obtiene poniendo en contacto las sustancias durante 15-40 minutos a 40-65° C.

La concentración a que el producto de reacción que contiene titanio se pone en contacto con el compuesto de aluminio o el alcohol ejerce también una influencia sobre la estereoespecificidad y el peso molecular del polímero eventual. Preferiblemente, se ve que, durante el contacto, hay no menos de 10 ml. de un líquido inerte presentes por mmol. de producto de reacción que contiene titanio (medido como $TiCl_3$). Esto, además, evita la formación de película sobre las paredes del reactor de polimerización durante la polimerización.

El líquido inerte puede ser un hidrocarburo saturado, por

25 1093



ejemplo hexano, heptano, o ciclohexano. También pueden utilizarse otros vehículos tales como gasolina, queroseno, benceno, tolueno e hidrocarburos halogenados, por ejemplo clorobenceno.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

Una vasija de 3 litros de capacidad provista de dispositivo de agitación, contiene una solución de 1/2 gmol. de tetracloruro de titanio en 1 l. de queroseno. Se añade lentamente y con agitación simultánea, en un periodo de 1/2 hora, a la temperatura ambiente, una solución de 1/4 gmol. de trietil aluminio en 1/2 l. de queroseno, después de lo cual se continúa agitando durante 60 minutos. La suspensión así obtenida se calienta a 210° C. durante 1 1/2 horas.

A continuación, se ponen en contacto 10 mmol. de este producto, en presencia de 800 ml. de gasolina líquida (punto de ebullición 60-80° C.), con 2 mmol. de trietil aluminio por mgat de titanio a una temperatura de 50° C. durante los periodos que se mencionan bajo el encabezamiento "tiempo de contacto" en la tabla que se da a continuación. Después de esto, se utiliza la suspensión para la polimerización de propileno a 50° C. y una presión parcial de propileno de unas 0,5 atmósferas.

La alimentación de propileno se interrumpe después de 3 horas y la papilla de polímero resultante, después de diluir con 500 ml. de gasolina, se traslada a una vasija de agitación. El catalizador se descompone distribuyendo 15 ml. de butanol en la suspensión y agitando la mezcla durante 60 minutos a una temperatura de 50° C. El polímero, suspendido en gasolina, se lava con una mezcla de metanol-agua, se filtra y se seca.

El polímero separado por filtración se extrae con hexano

25 4099



a 65° C. Se pesa polímero no extraíble, así como el polímero amorfo obtenido en las extracciones arriba mencionadas y el polímero recuperado por evaporación de la gasolina usada.

En la tabla 1, bajo el encabezamiento "actividad", se menciona la cantidad de polímero, en gramos, formada por mgat de titanio por atmósfera de presión de propileno por hora, y bajo el encabezamiento "estereoespecificidad", el porcentaje de polímero no extraíble calculado con relación a la producción total de polímero.

Con la denominación "viscosidad inherente" que se indica en la tabla 1 se sobrentiende la viscosidad específica dividida por la concentración, en gr./100 ml., medida a una concentración de 0,1 en decalina a 135° C.

TABLA 1

Ensayo No.	Tiempo de contacto (min.)	Actividad	Estereoespecificidad.	Viscosidad inherente
1	-	23	66	3,6
2	1	14	70	5,2
3	5	12	74	5,5
4	30	11	77	7,0
5	60	6	77	7,2

En el ensayo No. 1, a diferencia de en el proceso de acuerdo con la presente invención (que se utilizó en los ensayos Nos. 3-5), el producto de reacción que contiene titanio no se pone junto con el trietilaluminio hasta que hay presente propileno. El ensayo No. 2 indica que un "contacto" de un minuto entre los dos componentes del catalizador, en ausencia de propileno, da como resultado un incremento neto pero pequeño en la es-

254099



tereoespecificidad y un aumento muy considerable en la viscosidad inherente. Estos aumentos continúan a medida que se prolonga el "tiempo de contacto". Mientras tanto, la actividad disminuye, aunque, a un tiempo de contacto de 30 minutos, su valor es todavía bastante elevado (especialmente en comparación con la actividad (2-3) que se obtiene cuando se utiliza $TiCl_3$ preparado a partir de $TiCl_4$ por reducción con hidrógeno).

A "tiempos de contacto" más largos, la estereoespecificidad no aumenta o aumenta solo ligeramente, mientras que la actividad continúa disminuyendo.

EJEMPLO 2

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se realiza un ensayo con un "tiempo de contacto" de 15 minutos, pero con la diferencia de que los componentes catalíticos se ponen en contacto mutuo a una concentración de 150 mgat de titanio por litro. La otra cantidad de medio líquido se agrega después del "tiempo de contacto". La estereoespecificidad es ahora 70 a una actividad de 10. A diferencia de lo que sucede en todos los otros experimentos descritos aquí, tiene lugar formación de película sobre la pared del reactor.

EJEMPLO 3

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se realiza un ensayo con un "tiempo de contacto" de 30 minutos, con la diferencia de que el producto de reacción que contiene titanio no se calienta a $210^{\circ}C$. durante 90 minutos sino a $230^{\circ}C$. durante 4 minutos.

La estereoespecificidad alcanza ahora 78 y la actividad es de 12. Si se repite el ensayo de la última manera pero con la diferencia de que, al contrario de la presente invención, el producto de reacción que contiene titanio no se pone junto con



el trietil aluminio hasta que está presente el propileno, la estereoespecificidad es 71 a una actividad de 20.

EJEMPLO 4

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se realiza un ensayo con un "tiempo de contacto" de 30 minutos, con la diferencia de que el producto calentado a 210° C. no se pone en contacto con trietilaluminio sino con 0,2 mmol. de alcohol butílico normal por mgat de titanio antes de que se use junto con trietilaluminio en la polimerización. La estereoespecificidad alcanza ahora 72 para una actividad de 20.

EJEMPLO 5

Se repite el ensayo descrito en el Ejemplo 1: tiempo de contacto 30 minutos, pero con las siguientes diferencias:

a) el producto calentado a 210° C. se pone en contacto con trietilaluminio a concentraciones de 10 mmol. de producto y 40 mmol. de trietil aluminio por litro,

b) antes de la polimerización, se diluye la suspensión resultante con la cantidad triple de gasolina.

c) la presión parcial de propileno es 3 atm. La estereoespecificidad ahora es 78 a una actividad de 6.

EJEMPLO 6

Una vasija de 3 litros provista de agitador contiene una solución de 1 gmol. de cloruro de dietilaluminio en un litro de queroseno. A la temperatura ambiente, se añade una solución de 1 gmol. de tetracloruro de titanio en 1 litro de queroseno en 1/2 hora. Durante esta adición, se efectúa la agitación, que después se continúa durante 60 minutos. La suspensión resultante se calienta a 180-190° C. durante 1 1/2 horas.

Con una porción de esta suspensión que contiene 10 mmol. de tricloruro de titanio, se continúa el proceso como se ha des-

254089

19 EN



crito en el ejemplo 1. Los resultados, obtenidos con la polimerización de propileno a 50° C., se indican en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

5	Exp. No.	Tiempo de contacto (min.)	Temperatura de contacto (°C)	Actividad	Estereoespecificidad.
	1	--	--	8	68
	2	2	50	8	70
10	3	30 (a)	30	7	73
	4	60 (a)	30	7	76
	5	30 (a)	50	6,5	77
	6	30	50	7,5	80
	7	12	60	6	77
15	8	45	60	5	79
	9	60	50	5	77
	10	15	70	4	78

20 a) en este experimento, el contacto se efectuó a una concentración (50 mmol. $TiCl_3$ y 100 mmol. de cloruro de dietil aluminio por litro) cuatro veces mayor que la empleada en la polimerización.

25 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 12 de Diciembre de 1958, bajo el Núm. 234.190, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

254099



19

5 1a. - Un procedimiento para la polimerización de hidrocarburos alfa-olefínicos que contienen por lo menos 3 átomos de carbono en la molécula, en presencia de un catalizador formado por la adición de un compuesto de alcohol-aluminio a un producto de reacción que contiene titanio, total o principalmente en forma de tricloruro de titanio, cuyo producto ha sido obtenido haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con un hidruro o compuesto organometálico de un metal de los grupos 1a a 3a del Sistema Periódico y que luego ha sido calentado a una temperatura de 150 a 500° C., en el cual el producto de la reacción que contiene titanio es puesto en contacto durante por lo menos 3 minutos con un compuesto de alcohol-aluminio y/o con un alcohol antes de ponerse en contacto con el monómero hidrocarburo para comenzar la polimerización.

15 2a. - Un procedimiento según el punto 1a, en el cual el contacto se efectúa a 25-75° C durante 10 a 120 minutos.

3a. - Un procedimiento según el punto 2a, en el cual el contacto se efectúa a 40-65° C durante 15-40 minutos.

20 4a. - Un procedimiento según el punto 1a, en el cual durante el contacto de polimerización con alcohol-aluminio o alcohol, por lo menos 10 mililitros de un líquido inerte están presentes por mmol del producto de reacción que contiene titanio.

25 5a. - Un procedimiento para la preparación de un catalizador que contiene titanio, total o principalmente en forma de trifluoruro de titanio, que comprende la reacción de tetracloruro de titanio con un hidruro o compuesto órgano-metálico de un metal de los grupos 1a a 3a del Sistema Periódico, calentar el compuesto o compuestos de titanio resultantes a una temperatura de 150 a 500° C, junto con el agente reductor clorado o

30

25-1099

19 ENE



después de eliminar este agente y poner luego el producto de reacción que contiene titanio, tratado por el calor, en contacto con un compuesto o compuestos de alcoholaluminio o con uno o más alcoholes durante por lo menos 3 minutos.

5 62. - Un procedimiento para la polimerización de hidrocarburos α -olefínicos.

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

10 Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 19 ENE 1960

P. A.

Alberto de Llanusa

Pa. A. 1960

DG/ha