

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. P.15855

Memoria Descriptiva 284 442

sobre:

" Procedimiento para la polimerización
de alfa-olefinas "

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

Este invento se refiere a la polimerización de
olefinas.

Es bien sabido que las alfa-olefinas pueden
polimerizarse a bajas presiones utilizando como catali-
zador un compuesto metálico de transición activado por



-2- 284442

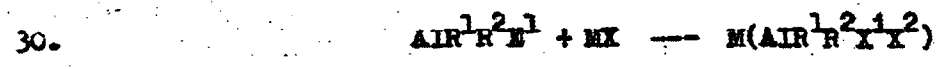
un compuesto organo-metálico. Como compuestos metálicos de transición son especialmente útiles los materiales de titanio trivalente, especialmente cuando se activan por compuestos organo-aluminicos.

5. El objeto de este invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la polimerización de alfa-olefinas.

10. De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas, en el que se utiliza como catalizador un material de titanio trivalente activado por haluro de organo-aluminio, en presencia de un hidrocarburo diluyente en el que se dispersa como complejo previamente preparado, el producto de reacción de un compuesto organo-aluminio de fórmula

15. $AlR^1R^2X^1$, en la que R^1 y R^2 son radicales hidrocarbura-dos, y X^1 es cloro o bromo, con una sal de fórmula MX^2 , en la que M es potasio, rubidio o cesio, y X^2 es cloro o bromo, o con un haluro de amonio cuaternario. R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos. De acuerdo con una característica preferida de este invento, la cantidad de complejo previamente preparado es inferior a 2 moles por mol de titanio trivalente presente.

20. Los complejos usados en este invento se preparan haciendo reaccionar un haluro de aluminio dialkilo o diarilo, con cualquiera de las sales siguientes: cloruro o bromuro de potasio, cloruro o bromuro de rubidio, cloruro o bromuro de cesio, o cualquier haluro de amonio cuaternario. La reacción se cree que se desarrolla de acuerdo con la fórmula



30.



- Un modo adecuado de preparación del complejo consiste en agitar los componentes en proporciones aproximadamente equimoleculares, en un hidrocarburo alifático diluyente, bajo una atmósfera inerte. Para fomentar la reacción
5. la mezcla puede calentarse por encima del punto de fusión del complejo. Después de la reacción, la mezcla se enfría y la mayor parte del complejo que se obtiene precipita en forma de cristales, permitiendo decantar el líquido que sobrenada.
10. Constituye una característica importante de este invento el que el complejo previamente preparado se dispersa a través del hidrocarburo diluyente, que es el medio en el que la polimerización se realiza. Si el complejo es soluble en el diluyente, a la temperatura de polimerización, se obtiene automáticamente el grado más eficiente posible de dispersión. Los complejos de este invento son, en general, solubles en hidrocarburos aromáticos que, por tanto, constituyen diluyentes útiles para la polimerización. Cuando ha de usarse un hidrocarburo alifático en el que el complejo no se disuelve por completo, la dispersión puede obtenerse polimerizando a temperaturas superiores al punto de fusión del complejo. Como variante, el complejo puede añadirse al diluyente en forma dispersada, por ejemplo disuelto en un hidrocarburo aromático, o mezclado con un hidrocarburo alifático a una temperatura superior al punto de fusión del complejo. Este puede formarse previamente "in situ", en el recipiente de polimerización; sin embargo, para lograr un grado apreciable de reacción entre la sal y el haluro de aluminio-dialkilo, es necesario utilizar una concen-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



+ 2844 02

tración de este cuerpo muy superior a la convenientemente presente durante la polimerización. Esta dificultad puede evitarse preparando previamente el complejo en presencia de una pequeña cantidad de diluyente, y añadiéndolo en mayor proporción antes de empezar la polimerización.

5.

La polimerización, de acuerdo con este invento, puede realizarse utilizando como catalizadores una gran variedad de materiales de titanio trivalente. Son especialmente útiles los materiales de tricloruro de titanio, por ejemplo los obtenidos por la reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno, los preparados por la reducción de tetracloruro de titanio con compuestos organo-aluminio, como se describe en la Patente británica

10.

nº 789.781, y los obtenidos por la reducción del tetracloruro de titanio con aluminio metálico, como se describe en la Patente británica nº 877,050. Como activador de acuerdo con este invento, se utiliza, por lo menos, un haluro organo-aluminio, con preferencia un haluro alu-

15.

minio-dialkilo en el que cada grupo alkilo tenga hasta 4 átomos de carbono, tal como cloruro de aluminio dietilo. El hidrocarburo diluyente puede ser cualquier compuesto inerte alifático, ciclo-alifático o aromático, o el monómero alfa-olefina diluido que ha de polimerizarse, o

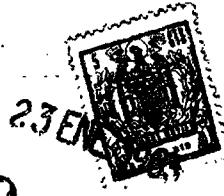
20.

una mezcla de cualesquiera de estos. Las presiones convenientes para la reacción, sin de 1 a 30 atmósferas, pero si se desea, pueden utilizarse presiones superiores (y, en algunos casos, inferiores). La temperatura de polimerización puede elegirse para proporcionar polí-

25.

30.

mero del peso molecular deseado (cuanto más elevada sea



-2844 82

la temperatura, menor será el peso molecular medio); la proporción de polímero soluble formado, aumenta también con la temperatura. Otro método para controlar el peso molecular, consiste en añadir ciertas sustancias a la mezcla de reacción, especialmente hidrógeno. Después de la polimerización, el polímero obtenido puede aislarse y manipularse por métodos conocidos.

5. El compuesto órgano-aluminio, el catalizador y los complejos utilizados en este invento, se descomponen todos por oxígeno y agua; así pues, es necesario, generalmente, el aire y la humedad, por lo menos parcialmente, en las preparaciones del catalizador y del complejo, así como en la polimerización.

10. Las ventajas obtenidas con este invento son el aumento de la actividad del catalizador, y la persistencia de esta actividad superior, por lo menos en parte, durante toda la polimerización para elevadas conversiones de monómero. Además, cuando el complejo se añade en cantidades adecuadamente reducidas, que varían

15. de acuerdo con la naturaleza del mismo, pero en todos los casos son inferiores a 2 moles por mol de titanio trivalente, este aumento de actividad no va acompañado por ningún aumento apreciable en la proporción de polímero soluble formado. En condiciones apropiadas, la

20. adición de complejo de acuerdo con este invento, puede aumentar la actividad de un catalizador hasta el doble aproximadamente, permitiendo con ello reducir a la mitad el tiempo de polimerización o, como variante, conseguir un ahorro apreciable en la cantidad de catali-

25. zador usado y de materiales precisos para el aislamiento.



2844 82

to y la manipulación del polímero.

Este invento es generalmente útil en la polimerización de alfa-olefinas, por ejemplo alfa-mono-olefinas de cadena lineal, tal como etileno, propileno, buteno, pentano-1, hexano-1, heptano-1, y octano-1; e igualmente en la polimerización de alfa-olefinas de cadena ramificada, por ejemplo, 3-metil-butano-1, 4-metil-pentano-1 y 4-metil-hexano-1. Estos monómeros pueden también copolimerizarse entre sí o con dienos para proporcionar copolímeros al azar o de adición.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento, sin limitarlo en modo alguno.

EJEMPLO-1 - En el recipiente de reacción y a la temperatura de ésta, se desgasificó "Sinarol" que es una fracción de petróleo de límites de ebullición 170-200 °C, mediante la evacuación alternativa con una bomba y el aumento de presión con argón, mientras se agitaba energicamente. El líquido se evacuó finalmente y se saturó con propileno purificado, a la presión parcial de 1 atmósfera, y se secó con un tamiz molecular de 4,5 Å (de la British Drug Houses). Se admitió cloruro de aluminio-diétilo, activador, en forma de solución 1,6 molar en "Sinarol" en condiciones de estanqueidad a los gases, por medio de una jeringa hipodérmica, a través de un cierre de caucho, y luego una solución del complejo en xileno. A continuación se admitió el catalizador por medios análogos, en forma de pasta en "Sinarol" y la polimerización continuó, observando la pérdida de propileno en una bureta de presión elevada al retirarse gas a través de dispositivos reguladores de presión del



interior del recipiente de reacción. Los grados de polimerización se dedujeron de tangentes trazadas a grafico de gramos de propileno polimerizados con respecto al tiempo.

5. Después de la conversión deseada, se inyectaron 20 cc de butanol normal, destruyendo el catalizador y el activador. Se interrumpió la agitación y se extrajeron 20 cc del liquido que sobrenadaba a la temperatura de reacción y se trasladaron a 250 cc de etanol-acetona 4:1 en
10. volúmen que contenían una cantidad pesada de polímero seco insoluble (3-5 g). En estas condiciones, se precipitó polímero soluble en el "Sinarol" primitivo, sobre el polímero insoluble, que actuaba como soporte eficiente. La solución clara, contenía "Sinarol" y complejos solubles de residuos de catalizador, que se separó por filtración y lavado. El polímero volvió a secarse y se pesó. El peso de polímero soluble en 20 cc de "Sinarol" primitivo se dedujo por diferencia, y del conocimiento del polímero total producido y del volúmen total (1 litro) de "Sinarol" presente, se dedujo el porcentaje de rendimiento en polímero soluble.

- Los Ejemplos siguientes se realizaron utilizando un catalizador cuya estructura cristalina, examinada por rayos X, es una forma desordenada de $TiCl_3$ violeta, descrita por el Profesor Natia (J. Poly. Sci. 51 399-410, 1.961) preparado por reducción de $TiCl_4$ a $0^\circ C$ con 0,6 mol de sesquicloruro de aluminio-etilo. El producto se trató térmicamente a $85^\circ C$ durante 4 horas y se lavó hasta eliminar el $AlEtCl_2$, subproducto soluble.
- 25.
30. El complejo $k(AlEt_2Cl)_2$ se preparó agitando en una at-

2844 82



mósfera inerte KCl seco con una relación molar de $AlEt_2Cl$, éste añadido en forma de solución 1,8 molar en "Sinarol". Para asegurar la reacción completa, la mezcla se calentó por encima del punto de fusión del complejo (alrededor de 58°C). Al enfriar a la temperatura ambiente, cristalizó la mayor parte del complejo, permitiendo separar el líquido que sobrenadaba. Para disolver el sólido como solución molar, se añadió "Analar" xileno seco suficiente.

5.

10.

EJEMPLOS 1 a 3

Tabla 1

Efectos de la adición de $K(AlEt_2Cl)_2$

Volúmen total de "Sinarol" - 1 litro
 20 mmoles/litro $AlEt_2Cl$

15. Temperatura de polimerización - 50°C
 10 mmoles/litro Ti^{III}

Conversión final - 100 moles C_3H_6 /mol Ti^{III}

Ejemplo	Complejo mmoles/litro	Grado de polimerización (moles C_3H_6 /mol Ti^{III} hora)	% soluble en "Sinarol" a 50°C
Testigo	0	71 1/2 - 57 - 49	3.2
1	5	121 - 106	3.7
2	10	140 1/2	5.0
3	24.3	133	6.1

Los experimentos de la Tabla anterior evidencian de que modo la adición de complejo no solamente corrige

23E



-9-

284482

una rápida amortiguación en la actividad normalmente observada, sino que además aumenta apreciablemente la actividad inicial. En el experimento testigo y en el Ejemplo 1, los grados de polimerización varían. Las cifras indicadas son medias de conversiones (moles propileno/mol Ti^{III}), 5 - 32, 32 - 65,5, 65,5 - 100 en el primero y 7 - 54, 54 - 100 en el segundo, respectivamente.

5.

EJEMPLO 4Tabla 2

10.

Elevada conversión de polimerización usando baja concentración de catalizador

Sistema catalizador - 10 mmoles/litro $AlEtCl$ 5 moles/litro Ti^{III}

Ejemplo	Complejo, mmoles/litro	Grado de polimerización (moles C ₃ H ₆ /moles Ti^{III} hora)	Conversión (moles C ₃ H ₆ /moles Ti^{III})	% soluble en "Sinarol" a 50°C.
Testigo	0	67 ¹ / ₂ -57-46-43-38	200	4.3
4	5	133-96-95-88	400	5.0

En estos experimentos, los grados de polimerización varían. Las cifras indicadas son medios de conversiones (moles propileno/mol Ti^{III}) de 0 - 33, 33 - 71,5, 71,5 - 124, 124 - 155, 155 - 200, para el experimento testigo; 9,5 - 119, 119 - 214, 214 - 324, 324 - 400 para el Ejemplo 4, respectivamente.

15.



EJEMPLOS 5 y 6 - Pueden obtenerse muy buenos resultados no utilizando más alquilo que el normal, o sea, manteniendo la suma de moles libres de $AlEt_2Cl$ y del complejo $AlEt_2Cl$ igual a las moles de activador normalmente usadas. La ventaja obtenida se conserva en las conversiones elevadas, como se indica en la tabla 3.

Tabla 3

Grados aumentados sin emplear alquilo extra.

Concentración de catalizador - moles/litro Ti^{III}

10.

Ejemplo	moles/litro $AlEt_2Cl$ añadiendo		Tiempo, en horas, para lograr el siguiente porcentaje de sólidos		Conversión final, Moles $C_3H_6^{III}$ mol de Ti^{III}	% polímero soluble
	libras	En el complejo, al estado de $K(AlEt_2Cl_2)$	21%	28%		
Testigo	20	0	$11\frac{1}{2}$	19	830	4.0
5	15	5	6	10*	550*	4.2
6	10	10	$5\frac{1}{2}$	$8\frac{3}{4}$ *	600*	7.2

* - Obtenido por corta extrapolación

§ - Los ensayos se interrumpieron a estas conversiones, solamente por conveniencia administrativa; la actividad era elevada todavía.

15.

EJEMPLO 7 - Este ejemplo aclara la formación previa del complejo en el recipiente de reacción; la Tabla muestra también los bajos resultados obtenidos cuando el complejo no se forma previamente.



2844 B2

Tabla 5

KCl añadido de varios modos al activador

Temperatura de polimerización - 50°C

Total de $AlEt_2Cl$ añadido 20 mm/litro

KCl 5 "

5. Catalizador 10 "

Conversión - 100 moles C_3H_6 /mol de Ti^{III}

Ejemplo	Tratamiento antes de añadir catalizador	Grado de polimerización (moles de C_3H_6 /mol de Ti^{III} hora)	% polímero soluble a 50°C
Testigo(a)	Sin adición de KCl	71½	3.2
Testigo(b)	KCl añadido al alquilo a dilución normal (20 mmoles/litro a 50°C)	76	4.9
Testigo(c)	KCl añadido como en (b) pero elevado a 70°C durante 30 minutos y luego enfriado a 50°C	86	-
7	KCl previamente mezclado con alquilo 1,6 M molar a 70°C durante 30 minutos. Adición de "Sinarol" y enfriado a 50°C	117	5.4

EJEMPLO 8 - Puede obtenerse una reducción considerable en el tiempo de polimerización, sin mucho aumento en el % de producción de polímero soluble, con otros tipos de catalizador de titanio trivalente activado con haluros de aluminio-dialquilo. Por ejemplo, se preparó un catalizador por reducción de $TiCl_4$ hirviendo, con polvo

23E



2844 42

de aluminio en presencia de $AlCl_3$. El exceso de $TiCl_4$ se separó por destilación, y el $AlCl_3$ sin combinar, se separó, calentando en vacío a $180^\circ C$; la fórmula del sólido era, en este caso, $TiCl_3 \cdot 0,32 AlCl_3$. Este material se molió en seco en un molino de acero inoxidable. La Tabla 6 indica la ventaja de añadir $K(AlEt_2Cl_2)$ a este sistema.

5.

Tabla 6

Efecto del $K(AlEt_2Cl_2)$ sobre catalizador de $TiCl_4$ reducido con aluminio

10. $AlEt_2Cl$ libre - 20 mm/litro
 $TiCl_3 \cdot 0,32 AlCl_3$ - 10 mm/litro

Ejemplo	Complejo - mmoles/litro	Tiempo (horas) para lograr el siguiente porcentaje de sólido		% soluble en "Sina-rol"
		21%	28%	
Testigo	0	$14\frac{1}{2}$	29	2.1
8	5	8	$12\frac{1}{2}$	3.7

Con otros complejos, pueden obtenerse aumentos análogos de actividad. Por ejemplo, en los Ejemplos anteriores, puede usarse KBr o $(CH_3)_4 Ni$, en lugar de KCl

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 24 de enero de 1.962, nº 2662/62 acogiéndose por lo tanto, a los
- 20.



-13- 284482

beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. ZACION DE ALFA-OLEFINAS"; caracterizándose por lo siguiente:
te:

10. 1 - Procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas, caracterizado por usarse como catalizador un material de titanio trivalente activado por haluro organo-alumínico, en presencia de hidrocarburo diluyente en el que se dispersa como complejo previamente formado, el producto de reacción de un compuesto organo-alumínico de fórmula $M^1 R^1 R^2 X^1$, en la que R^1 y R^2 son radicales hidrocarbonados, y X^1 es cloro o bromo, con una sal de fórmula MX^2 en la que M es potasio, rubidio o cesio, y X^2 es cloro a bromo, o, con un haluro de amonio cuaternario.

20. 2 - Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de complejo previamente formado es inferior a 2 moles por mol de titanio trivalente presente.

3 - Procedimiento, según reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la temperatura de polimerización está comprendida entre 10 y $90^{\circ}C$.

25. 4 - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la presión está comprendida entre 1 y 30 atmosferas.

30. 5 - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material de titanio trivalente es un material de tricloruro de titanio



- 6 - Procedimiento, según reivindicación 5, caracterizado porque el material de tricloruro de titanio se obtiene por reducción de tetracloruro de titanio por un compuesto organo-aluminio.
5. 7 - Procedimiento, según reivindicación 5, caracterizado porque el material de tricloruro de titanio se obtiene por reducción de tetracloruro de titanio con aluminio metálico.
- 8 - Procedimiento, según cualquiera, de las
10. reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el material de titanio trivalente se activa con un haluro de aluminio-dialkilo en el que cada grupo alkilo tiene hasta 4 átomos de carbono.
- 9 - Procedimiento, según reivindicación 8, caracterizado porque el haluro de aluminio-dialkilo es el
15. cloruro de aluminio-diétilo.
- 10 - Procedimiento, según cualquiera de las
- reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el hidrocarburo diluyente es aromático.
20. 11 - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el hidrocarburo diluyente es el monómero licuado de alfa-olefina.
- 12 - Procedimiento, según cualquiera de las
- reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el complejo se prepara previamente por reacción de sus componentes en un diluyente alifático, en una atmósfera inerte.
25. 13 - Procedimiento, según reivindicación 12, caracterizado porque los componentes se hacen reaccionar en proporciones aproximadamente equimolares.
30. 14 - Procedimiento, según cualquiera de las



reivindicaciones 12 o 13, caracterizado porque el complejo se prepara previamente a una temperatura superior a su punto de fusión.

5. 15 - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 u 11 a 14, caracterizado porque la polimerización se realiza a una temperatura superior al punto de fusión del complejo previamente preparado.

10. 16 - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 u 11 a 14, caracterizado porque el complejo previamente preparado se añade al hidrocarburo diluyente en forma de una solución en un hidrocarburo aromático.

15. 17 - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el complejo previamente preparado es dicloruro de potasio aluminio dietilo.

18 - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por polimerizarse una mono-alfa-olefina de cadena lineal.

20. 19 - Procedimiento, según reivindicación 18, caracterizado por polimerizarse propileno.

20.- Procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria, consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 FEB 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEDO Y MOSES