

287703

PATENTE DE INVENCION

CAS P 25



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la polimerización del etileno
y de las alfa olefinas"

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI
VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en Vía
Cernaia, 8, MILAN, Italia.

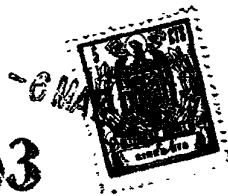
El presente procedimiento tiene por objeto la
polimerización de las olefinas y en particular del etile-
no y propileno. Se han propuesto numerosos catalizadores
para la polimerización de estas olefinas, pero los más
5. eficaces conocidos presentan el inconveniente de compren-



287703

- der compuestos metálicos orgánicos, en particular aluminio-alquilos, que son altamente inestables y también y explosivos y difíciles de manejar y de eliminar del polímero. Por otra parte, aunque numerosos sistemas catalizadores que no presentan estos inconvenientes puedan producir la polimerización de las olefinas, no son sin embargo industrialmente aplicables porque no producen polímeros suficientemente estereoespecíficos. El carácter estereoespecífico con elevado porcentaje del polímero es un requisito industrial indispensable, por lo que no pueden considerarse industriales los catalizadores que no permiten la obtención, por ejemplo en la polimerización del propileno, de porcentajes de cristalinidad suficientemente elevados.
5. La presente invención incluye el empleo del nuevo sistema catalizador, en el que no se emplean los compuestos aluminicos orgánicos, y que sin embargo permite polimerizar no sólo el etileno, sino también el propileno, con un elevado grado estereoespecífico y con excelentes rendimientos industriales.
10. El procedimiento según la invención se caracteriza porque se efectúa la polimerización de la olefina en presencia inicial de un sistema catalítico que comprende tres componentes y precisamente una sal compleja de tricloruro de titanio y tricloruro de aluminio, un metal más electropositivo que el aluminio y un agente orgánico formador del complejo. El complejo de tricloruro de titanio y tricloruro de aluminio puede tener sustancialmente la fórmula $Cl_3Ti.1/3 Cl_3Al$, siendo en tal caso el producto comercialmente obtenible, por ejemplo, bajo la denomina-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

287703



- ción de tricloruro de titanio AR, fabricado por Stauffer Chem, Co. y obtenida también por reducción del tetracloruro de titanio con aluminio metálico a elevadas temperaturas. Puede preferirse, entre otras cosas, un componente del catalizador más rico en tricloruro de aluminio que el citado complejo, preferiblemente con una relación molar aluminio-titanio que puede llegar hasta 5 y teóricamente podría tener un valor mayor, si bien tales valores no sean deseables.
- 5.
10. Tales complejos más ricos en tricloruro de aluminio pueden prepararse, por ejemplo, por reducción del tetracloruro de titanio con aluminio metálico en presencia de tricloruro de aluminio, en las condiciones normales aplicadas en la preparación de los complejos comerciales, o ya sea por adición de tricloruro de aluminio a éstos con formación de una solución sólida. Finalmente, tales combinaciones pueden prepararse, por vía secundaria y como práctica alternativa, por adición de tricloruro de aluminio en forma subdividida al complejo Cl_3Ti . $1/3$
15. Cl_3Al o a otro complejo disponible en el mercado.
20. En todo caso, las relaciones molares entre Cl_3Al y Cl_3Ti corresponden a valores de n en la fórmula $\text{Cl}_3\text{Ti} \cdot n \text{Cl}_3\text{Al}$ comprendidos entre 0,33 y 5,0.
25. El metal más electropositivo que el aluminio que se hace reaccionar con un complejo $\text{Cl}_3\text{Ti} \cdot n \text{Cl}_3\text{Al}$ antes descrito, puede ser elegido entre los siguientes metales: metales alcalinos, especie sodio, potasio y su mezcla líquida a temperatura ambiente, metales alcalinotérreos y tierras raras, como niobio, rodio, hafnio,
30. solos o mezclados entre sí; preferiblemente se usará un

287733



metal alcalino o mezclas de ellos.

Como agente orgánico formador del complejo se usa ventajosamente la tri-N,N-dimetilfosforamida de fórmula $O=P(N(CH_3)_2)_3$.

5. Pueden usarse en general los agentes orgánicos formadores de complejos del tipo "base de Lewis".

Las relaciones molares entre el metal más electropositivo que el aluminio y el tricloruro de aluminio total pueden estar comprendidas entre 1 y 10 y preferiblemente entre 2 y 5, mientras que las relaciones molares entre la sal compleja $Cl_3Ti \cdot n Cl_3Al$ y el agente orgánico formador del complejo pueden estar comprendidas entre 0,5 y 100 y preferiblemente entre 1 y 50.

La polimerización de la olefina se efectúa generalmente introduciendo en un reactor de polimerización los tres componentes del catalizador y la olefina a polimerizar. Los componentes del catalizador se emplean preferiblemente en forma de dispersión en un disolvente inerte, pudiéndose usar por ejemplo como disolventes hidrocarburos, alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos lineales o ramificados. La polimerización se realiza bajo intensa agitación y a temperatura comprendida entre 10 y 150°. La presión de la reacción es variable según la olefina empleada y se halla comprendida entre 1 y 150 atmósferas. Los tiempos de reacción dependen de la concentración del catalizador, del monómero y de la temperatura de reacción, variando entre 30 minutos y 30 horas.

Los componentes iniciales del catalizador dan lugar, en la fase inicial de la polimerización y en las condiciones antes descritas, a un producto que actúa de

287703



catalizador en las restantes fases de la reacción y cuya constitución química no es definida.

- Al final de la reacción de polimerización el catalizador es retirado del polímero mediante uno de los procedimientos de purificación ordinarios, como por ejemplo lavado con mezcla de metanol y ácido clorhídrico. Se obtienen de este modo poliolefinas lineales cristalinas, por ejemplo, en el caso de polipropileno, el contenido en fracción isotáctica cristalina (residuo de la extracción con n-exano hirviente) supera el 1,80% y en las mejores condiciones el 1,85%.
- 5.
- 10.

- Una variante de la realización del procedimiento consiste en alimentar inicialmente el reactor con hidrógeno y con una olefina que puede ser la misma que se desea polimerizar o también diferente, calentar el reactor a temperaturas comprendidas entre 10 y 150°C y a presiones parciales comprendidas entre un mínimo de 1 atmósfera y un máximo de 30 atmósferas durante un período comprendido entre 1 y 60 minutos, desgasificar luego el reactor e introducir finalmente la olefina a polimerizar, efectuándose la polimerización de la manera antes descrita.
- 15.
- 20.

- En tal caso, desgasificando el hidrógeno y la olefina del reactor, introduciendo sucesivamente la olefina a polimerizar, la polimerización se produce desde el comienzo en presencia de un producto que resulta de la interacción de los componentes del catalizador en presencia del hidrógeno y de la olefina empleada, en las condiciones de tratamiento.
- 25.

- El empleo del hidrógeno permite obtener una mayor velocidad de polimerización, al tiempo que permanece sus-
- 30.

237703



tancialmente inalterado el carácter estereoespecífico, bastante elevado, como puede verse por los ejemplos adjuntos. Las condiciones más favorables se obtienen cuando las presiones parciales de los dos gases hidrógeno y olefina en la fase inicial son iguales.

5.

La composición de la sal compleja $Cl_3Ti \cdot n Cl_3Al$ y precisamente su contenido en tricloruro de aluminio, influye sobre las características de la polimerización. Se ha observado así que un aumento del contenido en Cl_3Al en la sal compleja, correspondiente a valores de n en la fórmula $Cl_3Ti \cdot n Cl_3Al$ superiores a 0,33 determina un aumento de la velocidad de polimerización, mientras que el carácter estereoespecífico del catalizador permanece sustancialmente inalterado y también bastante elevado.

10.

15.

El catalizador antes definido, que comprende tres componentes y precisamente la sal compleja $Cl_3Ti \cdot n Cl_3Al$, el metal más electropositivo que el aluminio y el agente orgánico formador del complejo, proporciona polímeros con valores óptimos de cristalinidad y rendimiento. Se ha comprobado, entre otras cosas, que la olefina en cuestión, particularmente etileno y propileno, también puede polimerizarse, reuniendo valores discretos de cristalinidad, con un catalizador de dos componentes, es decir el mismo catalizador anteriormente descrito, pero con la omisión del agente orgánico formador del complejo. El empleo de tal sistema catalítico y precisamente la polimerización en presencia inicial de los dos componentes antes mencionados (sal compleja de tricloruro de titanio y tricloruro de aluminio y metal más electropositivo que el aluminio) o de sus productos de reac-

20.

25.

30.



287703

- ción en presencia de olefina o también de olefina e hidrógeno, forma por consiguiente parte del ámbito de la presente solicitud, pero representa un aspecto nuevo de la invención por cuanto conduce a valores de cristalinidad considerablemente inferiores a los obtenibles con el catalizador ternario preferido.
5. Este tipo de catalizador de dos componentes se emplea de modo análogo al ternario, introduciendo los elementos constitutivos en un reactor como se indica en los respectivos ejemplos y calentando bajo intensa agitación a temperatura comprendida entre 10 y 150°C durante un período de tiempo comprendido entre 30 minutos y 30 horas y en presencia de un disolvente como medio dispersante, pudiéndose usar como disolventes, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos cicloalifáticos lineales y ramificados.
10. También en el caso del catalizador de dos componentes, es oportuno el enriquecimiento en tricloruro de aluminio de la sal compleja $Cl_3Ti \cdot n Cl_3Al$, correspondiente a valores de n superiores a 0,33, a fin de aumentar el rendimiento en polímero poliolefínico, mientras permanece sustancialmente inalterado el carácter estereoespecífico.
15. Ejemplo 1
20. En un autoclave de acero de una capacidad de 1 litro, provisto de agitador mecánico de 500 rpm, se introducen sucesivamente en atmósfera inerte 200 cm³ de n -exano anhidro, 2,0 g de complejo $Cl_3Ti \cdot 1/3 Cl_3Al$ "Stauffer AR", 1,20 g de mezcla sodio-potasio (80% de potasio), 0,134 g de tri- N,N -dimetil-formamida y etileno,
- 25.
- 30.



287703

hasta una presión de 10 atmósferas.

5. Se calienta el autoclave a 80°, con lo que se produce una rápida absorción del etileno, Se mantiene la polimerización a la presión de 15 atmósferas mediante continua adición de etileno y a la temperatura de 80°C.
- Después de 5 horas se interrumpe la reacción y se descarga del autoclave una masa de polímero blanco-violeta que se coagula y lava con metanol y ácido clorhídrico hasta obtenerse un polímero incoloro.
10. Se obtienen 150 g de polietileno sólido de un punto de fusión de 128 a 129° al microscopio birrefringente.
- El polímero es difícilmente soluble en tetralina y la viscosidad intrínseca, medida sobre solución en tetralina a 120°C, es superior a 4.
15. Ejemplo 2
- En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen, en atmósfera inerte, 80 cm³ de n-exano anhidro, e,1 g de complejo Stauffer AR, 1,9 g de mezcla sodio-potasio (80% de potasio), 0,187 g de tri-N,N-dimetilfosforamida y seguidamente se comprime propileno hasta una presión de 20 atmósferas, a la temperatura de 80°.
20. Se mantiene bajo intensa gitación a 500 rpm, a la temperatura de 80°, durante 7 horas, manteniendo siempre la presión en el interior del auto-clave a 20 atmósferas mediante continua adición de propileno.
25. Se descarga del autoclave una masa polímera de color violeta en forma de polvo fino, que se purifica mediante tratamiento con metanol-ácido clor-hídrico.
30. Se obtienen 143 g de polipropileno, que presen-

287703



ta un contenido en fracción isotáctica cristalina (medida como residuo de la extracción con n-exano hirviente) del 82%.

5. El punto de fusión de la fracción isotáctica cristalina, medido al microscopio birrefringente, es de 162°] mientras que la viscosidad intrínseca, medida en decalina a 135°, es de 4,5.

Ejemplo 3

10. En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen, en atmósfera inerte, 80 cm³ de n-exano anhidro, 3,1 g de complejo Stauffer AR, 1,9 g de mezcla sodio-potasio, 0,4 g de tri-N-dimetilfosforamida y luego se comprime propileno hasta una presión de 20 atmósferas, a la temperatura de 80°.

15. Se opera como queda indicado en el Ejemplo 1 y luego de 7 horas de reacción, se obtienen 10,75 g de polipropileno que presenta un contenido en fracción isotáctica cristalina del 83,5% (medido como residuo de la extracción con n-exano hirviente).

20. El punto de fusión al microscopio birrefringente es de 163°, mientras que la viscosidad intrínseca, medida en decalina a 135°, es de 3,25 .

Ejemplo 4

25. En el autoclave del Ejemplo 1, se introducen en atmósfera inerte 80 cm³ de n-exano anhidro, 3,1 g de complejo Stauffer AR, 1,9 g de mezcla sodio-potasio (80% de potasio), 0,20 g de tri-N,N-dimetilfosforamida y seguidamente se comprime 0,50 g de hidrógeno y 15 g de etileno. Se calienta bajo intensa gitación hasta 100°
30. durante 1 hora, con lo que se observa una ligera disminu-

287703



5. ción de presión de 3 atmósferas aproximadamente. En este punto se enfría el autoclave a 50° y se desgasifica la mezcla gaseosa residual de hidrógeno-etileno y se introduce propileno hasta obtenerse una presión de 20 atmósferas a 80°.

10. Se continua la polimerización a 80° durante 8 horas, al cabo de las cuales se descarga del autoclave una masa polímera de color violeta en forma de polvo fino, que se purifica con el método ordinario. Se obtienen 153 g de polipropileno que presenta un 1,88% de fracción isotáctica cristalina (fracción insoluble en n-exano hirviente). El punto de fusión es de 163° (al microscopio birrefringente) y la viscosidad intrínseca es de 4,20, medida en decalina a 135°.

15. Ejemplo 5

20. En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen en atmósfera inerte 80 cm³ de n-exano anhidro, 3,1 g de complejo Stauffer AR, 1,9 g de mezcla de sodio-potasio (80% de potasio) y 0,40 g de tri-N,N-dimetilfosforamida. Luego se comprimen 0,50 g de hidrógeno y 15 g de etileno. Se opera luego como se indica en el Ejemplo 4 y se obtienen, después de 9 horas de polimerización a 80°, 154 g de polipropileno, con un contenido de fracción isotáctica cristalina (fracción insoluble en n-exano hirviente) del 85%.

25. El punto de fusión al microscopio birrefringente es de 161° y la viscosidad intrínseca es de 3, medida en decalina a 135°.

Ejemplo 6

30. En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen

287703



5. en atmósfera inerte 80 cm³ de n-exano anhidro, 3,1 g de complejo Stauffer AR, 2,0 g de potasio, 0,2 g de tri-N,N-dimetilfosforamida. Luego se comprimen 0,5 g de hidrógeno y 15 g de etileno. Se opera luego como se ha indicado en el Ejemplo 4 y se obtienen, después de 8 horas de polimerización a 80°C, 163 g de polipropileno, con un contenido en fracción isotáctica cristalina (fracción insoluble en n-exano hirviente) del 1,88%.

10. El punto de fusión al microscopio birrefringente es de 161^o.

Ejemplo 7

15. En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen en atmósfera inerte 80 cm³ de n-exano anhidro, 3,1, g de complejo Stauffer AR, 2,0 g de sodio y 0,2 g de Tri-N,N-dimetilfosforamida. Luego se comprimen 0,5 g de hidrógeno y 15 g de etileno.

20. Se opera luego como se ha indicado en el Ejemplo 4 y se obtienen, después de 8 horas de polimerización a 100°C, 220 g de polipropileno con un contenido en fracción isotáctica cristalina (fracción insoluble en n-exano hirviente) del 85,4%.

El punto de fusión al microscopio birrefringente es de 162^o.

Ejemplo 8

25. En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen en atmósfera inerte 80 cm³ de n-exano, 1,4 g de tricloruro de aluminio anhidro previamente tratado con 2,8 g de complejo Stauffer AR en un molino de bolas durante 4 horas, 1,9 g de mezcla de sodio y potasio (80% de potasio) y 0,20 g de tri-N,N-dimetilfosforamida.

30.



287753

Se inicia el calentamiento, bajo intensa agitación, y se carga propileno hasta una presión de 20 atmósferas, a la temperatura de 80°. Se mantiene esta presión constantemente a lo largo de la polimerización mediante adición continua de propileno.

5.

Después de 8 horas de reacción a 80°, se descarga una masa polimérica de color violeta que es purificada mediante tratamiento con metanol-ácido clorhídrico.

Se obtienen 165 g de polipropileno que presenta un contenido en fracción isotáctica cristalina insoluble en n-exano hirviendo del 83%.

10.

El punto de fusión al microscopio birrefringente es de 162° y la viscosidad intrínseca en decalina a 135° es de 3,2.

15.

Ejemplo 9

En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen en atmósfera inerte 80 cm³ de n-exano anhidro, 1,4 g de tricloruro de aluminio y 2,8 g de complejo Stauffer AR previamente tratado en un molino de bolas durante 4 horas, 1,9 g de mezcla de sodio y potasio (80% de potasio) y 0,50g de tri-N,N-dimetilfosforamida. Se inicia el calentamiento bajo intensa agitación y se comprimen 0,5 g de hidrógeno y 15 g de etileno.

20.

Se mantiene en agitación a 80° durante 80 minutos, obteniéndose en esta fase una disminución de presión de 2 atmósferas aproximadamente. Luego se enfría el autoclave a 50°, se desgasifica la mezcla hidrógeno-etileno y se introduce propileno hasta una presión de 20 atmósferas a 80°. Se efectúa la polimerización a 80° y a 20 atmósferas. Después de 7 horas se descarga un

25.

30.

287703



polímero violeta que es purificado como se indica en el Ejemplo 8.

5. Se obtienen de esta manera 137 g de polipropileno, con un contenido en fracción isotáctica cristalina insoluble en n-exano hirviente del 88,5%.

El punto de fusión al microscopio es de 163° y la viscosidad intrínseca en decalina a 135° es de 3,6:

Ejemplo 10

10. En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen en atmósfera inerte 80 cm³ de n-exano anhidro, 1,4 g de tricloruro de aluminio y 2,8 g de complejo Stauffer AR previamente tratado en molino de bolas durante 4 horas, 1,8 g de mezcla de sodio y potasio (80% de potasio), y 0,10 g de tri-N,N-dimetilfosforamida.

15. Se inicia el calentamiento bajo intensa agitación y se comprimen 0,5 g de hidrógeno y 15 g de etileno. Se mantiene en agitación a 80°C durante 90 minutos, obteniéndose en esta fase una disminución de presión de 2 atmósferas aproximadamente.

20. Luego se enfría el autoclave a 50°C, se desgasifica la mezcla residual de hidrógeno y etileno y se introduce propileno hasta una presión de 20 atmósferas a 80°C.

25. La polimerización se realiza a 80°C y a 20 atmósferas. Después de 7 horas se descarga un polímero violeta que es purificado como en el Ejemplo 8. Se obtienen 363 g de polipropileno que presenta un contenido en fracción isotáctica cristalina en n-exano hirviente del 87,3%.

30. El punto de fusión, determinado al microscopio



birrefringente, es de 160^o **287703**

Ejemplo 11

En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen en atmósfera inerte 80 cm³ de n-exano anhidro, 1,4 g de tricloruro de aluminio y 2,8 g de complejo Stauffer AR previamente tratado en un molino de bolas durante 4 horas, 1,9 g de mezcla sodio-potasio (80% de potasio), y 0,10 g de tri-N,N-dimetilfosforamida. Se inicia el calentamiento bajo intensa agitación y se introducen 0,5 g de hidrógeno y 15 g de propileno.

Se mantiene en agitación a 90° durante 90 minutos, con lo que se advierte un descenso de presión de 2 atmósferas aproximadamente. En este punto se enfría el autoclave sin interrumpir la agitación, se desgasifica la mezcla de hidrógeno y propileno y se introduce propileno hasta una presión de 20 atmósferas a 90°.

Se realiza la polimerización a 90° y a 20 atmósferas con una continua adición de propileno.

Después de 8 horas de reacción se descarga un polímero de color violeta que es purificado como se indica en el Ejemplo 1.

Se descargan 235 g de polipropileno que presenta un contenido en fracción isotáctica cristalina insoluble en n-exano hirviente del 84%.

El punto de fusión al microscopio birrefringente es de 161°.

Ejemplo 12

En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen en atmósfera inerte 200 cm³ de n-exano anhidro, 2,0 g de complejo Stauffer AR, 0,80 g de mezcla sodio-potasio

287703



(1:1 en peso), 0,5 g de hidrógeno y 15 g de propileno

5. Se calienta rápidamente hasta 80°, se aumenta luego hasta 110° en el tiempo de 3 horas aproximadamente y en esta fase se advierte sólo una ligera disminución de presión.

En este punto se enfría el autoclave, sin interrumpir la agitación, se desgasifica la mezcla hidrógeno-propileno y se introducen 135 g de etileno.

10. Se lleva la temperatura a 100°, alcanzándose una presión interna de 44 atmósferas. La absorción del etileno es rápida y se completa en 6 horas aproximadamente.

15. Se descarga del autoclave una masa de polímero blanco-violeta, que es coagulada y lavada con metanol hasta obtenerse un polímero incoloro.

Se obtienen 130 g de polietileno sólido, con una conversión del 96% del etileno empleado, y de un punto de fusión de 128-129° al microscopio birrefringente.

20. El polímero es difícilmente soluble en tetralina; esto indica que se trata de un polietileno de elevado peso molecular. La viscosidad intrínseca, medida en una solución en tetralina a 120°C, es superior a 4.

25.

Ejemplo 13

En el autoclave del Ejemplo 1 se introducen 200 cm³ de n-exano anhidro, 3,3 g de complejo Stauffer AR, 1,3 g de mezcla sodio-potasio, 0,5 g de hidrógeno y 15 g de propileno.

30.

Se calienta el autoclave rápidamente a 80° y

287703



5. luego se eleva la temperatura hasta 195° en 3 horas, con lo que se advierte una ligera disminución de presión, se enfría luego el autoclave, se desgasifica la mezcla hidrógeno-propileno y se introducen 110 g de propileno.
- Se calienta a 80°, con lo que se produce una rápida absorción de monómero, que se completa en unas 3 horas.
- Se forma el polímero con fina subdivisión y es purificado con metanol y ClH.
10. Se obtienen 102 g de polipropileno sólido, con una conversión del 93% del monómero empleado, presentando una cristalinidad del 55% (residuo al n-exano hirviente).
15. El punto de fusión al microscopio birrefringente es de 160°. La viscosidad intrínseca es de 2,67, medida en decalina a 135°C.
- Ejemplo 14
20. En un autoclave como el del Ejemplo 1 se introducen en atmósfera inerte bajo agitación 200 cm³ de n-exano anhidro, 1,4 g de tricloruro de aluminio anhidro en polvo, previamente tratado con 2,8 g de complejo Stauffer AR en un molino de bolas durante 3 horas, 1,9 g de mezcla sodio-potasio (1:1 en peso), 0,4 g de hidrógeno y 15 g de propileno.
25. Se calienta a 80° y se mantiene en agitación durante 90 minutos, advirtiéndose en esta fase un descenso de presión de 2 atmósferas aproximadamente; en este punto se enfría el autoclave sin interrumpir la agitación, se desgasifica la mezcla hidrógeno-propileno y se
- 30.

287703⁶



introducen 100 g de propileno. Se lleva la temperatura a 80° y se mantiene la presión alrededor de 15 atmósferas con adición periódica de propileno.

5. Después de 7 horas de reacción, se obtienen 328 g de polímero sólido, de los que el 60% es insoluble en noexano hirviente. La fracción cristalina tiene un punto de fusión al microscopio birrefringente de 165°C y una viscosidad intrínseca de 2,8, medida en decalina a 135°C.

10.

Ejemplo 15

En el auto clave del Ejemplo 1 se introducen en atmósfera inerte 200 cm³ de n-exano anhidro, 1,3 g de tricloruro de aluminio anhidro en polvo previamente tratado con 2,6 g de complejo Stauffer AR en un molino de bolas durante 4 horas, 1,9 g de mezcla sodio-potasio 0,4 g de hidrógeno y 15 g de buteno-1.

15.

Se calienta a 80° agitando durante 90 minutos, observándose en tal fase un descenso de presión de 2 atmósferas aproximadamente. En este punto se desgasifica la mezcla hidrógeno-buteno y se cargan 100 g de propileno.

20.

Se realiza la polimerización a 80° durante 7 horas manteniendo una presión de 15 atmósferas mediante introducción continua de propileno. Se vuelven a cargar 374 g de polímero sólido, cuya fracción cristalina insoluble en n-exano hirviente asciende al 61,5%. El punto de fusión de la fracción cristalina es de 168°C, medido al microscopio birrefringente; la viscosidad intrínseca es de 2,8 (medida en decalina a 135°C).

25.

30.

Ejemplo 16

287703



5. En el autoclave del Ejemplo 1 y del 2 se introducen 200 cm³ de n-exano anhidro, 1,3 g de tricloruro de aluminio en polvo y 2,6 g de complejo Stauffer AR previamente tratado en un molino de bolas durante 4 horas, 1,9 g de mezcla de sodio y potasio, 0,4 g de hidrógeno y 10 g de etileno.

10. Se calienta a 80° durante 90 minutos, obteniéndose en esta fase una disminución de presión de 2 atmósferas aproximadamente. Luego se enfría el autoclave, se desgasifica la muestra mezcla hidrógeno-etileno y se carga propileno.

15. Se realiza la polimerización a 80°C y a 15 atmósferas, mediante introducción continua de propileno. Después de 7 horas de reacción, se obtienen 300 g de polipropileno sólido, con un contenido cristalino del 65% (fracción insoluble en n-exano hirviente). El punto de fusión de la fricción cristalina es de 168,5°C (al microscopio birrefringente), mientras que la viscosidad intrínseca es de 2,5, medida en decalina a 135°C.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Italia, con fecha 7 de mayo de 1962, n.º 9052, acogiéndose, por lo tanto, a los

30. beneficios que conceden los Convenios Internacionales

287703



en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención en España por veinte años de: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DEL ETILENO Y DE LAS ALFA OLEFINAS", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la polimerización del etileno y de las alfa olefinicas, en particular etileno y propileno, en polímeros altamente estereoespecíficos, caracterizado porque se efectúa la polimerización en presencia inicial de un sistema catalítico que comprende una sal compleja de tricloruro de titanio y tricloruro de aluminio de fórmula general $Cl_3Ti \cdot n Cl_3Al$, un metal más electropositivo que el aluminio y un agente orgánico formador del complejo.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el complejo tricloruro de titanio - tricloruro de aluminio corresponde sustancialmente a la fórmula $Cl_3Ti \cdot 1/3 Cl_3Al$.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el complejo $Cl_3Ti \cdot 1/3 Cl_3Al$ es enriquecido en Cl_3Al hasta obtenerse una relación molar aluminioetitanio preferiblemente no superior a 5.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el enriquecimiento del catalizador con tricloruro de aluminio se realiza preparando un complejo de tricloruro de titanio - tricloruro de aluminio que tiene la deseada relación molar entre aluminio y titanio.
25. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 3ª y 4ª, caracterizado porque el complejo es preparado
- 30.



287703

en las condiciones ordinarias de preparaci3n de complejos $Cl_3Ti \cdot 1/3 Cl_3Al$, es decir por reducci3n de tetracloruro de titanio mediante aluminio met3lico, pero en presencia de cloruro de aluminio a1adido.

5. 6^a.- Procedimiento seg3n las reivindicaciones 3^a y 4^a, caracterizado porque el complejo deseado se prepara por adici3n de cloruro de aluminio a un complejo de tricloruro de aluminio - tricloruro de titanio que tiene una relaci3n aluminio-titanio inferior a la deseada.
10. 7^a.- Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 3^a, caracterizado porque el enriquecimiento en cloruro de aluminio del catalizador se realiza por adici3n de cloruro de aluminio en forma finamente subdividida a los componentes del catalizador
15. 8^a.- Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 1^a, caracterizado porque el metal m3s electropositivo que el aluminio es elegido entre el grupo que comprende los metales alcalinos y sus mezclas l3quidas a temperatura ambiente, los metales alcalino-t3rreos y las tierras raras.
20. 9^a.- Procedimiento seg3n las reivindicaciones 1^a y 8^a, caracterizado porque los metales m3s electropositivos que el aluminio son a1adidos al complejo de $Cl_3Ti \cdot n Cl_3Al$ por s3 solos.
25. 10^a.- Procedimiento seg3n las reivindicaciones 1^a y 8^a, caracterizado porque los metales m3s electropositivos que el aluminio son a1adidos al complejo de $Cl_3Ti \cdot n Cl_3Al$ en forma de mezclas entre s3.
30. 11^a.- Procedimiento seg3n la reivindicaci3n

287703



1ª, caracterizado porque el agente orgánico formador del complejo es del tipo de base de Lewis.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación

5. 1ª, caracterizado porque el agente orgánico formador del complejo es la tri-N,N-dimetilfosforamida.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación

10. 1ª, caracterizado porque las relaciones molares entre el metal más electropositivo que el aluminio y el complejo $\text{Cl}_3\text{Ti} \cdot n \text{Cl}_3\text{Al}$ están comprendidas entre 1 y 10 y preferiblemente entre 2 y 5.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación

15. 1ª, caracterizado porque las relaciones molares entre el complejo $\text{Cl}_3\text{Ti} \cdot \text{Cl}_3\text{Al}$ y la tri-N,N-dimetilfosforamida están comprendidas entre 0,5 y preferiblemente entre 1 y 50.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación

1ª, caracterizado porque la olefina que se usa para la reacción de formación del catalizador es el etileno.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

20. caracterizado porque la olefina que se usa para la reacción de formación del catalizador es el propileno.

17ª.- Procedimiento según la reivindicación

25. 1ª, caracterizado porque para la reacción de formación del catalizador se usa una mezcla de etileno y propileno.

18ª.- Procedimiento según una o más de las

30. reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el complejo de tricloruro de titanio-tricloruro de aluminio es dispersado en un disolvente durante la reacción de formación del catalizador.



287703
6 MAR 1963

- 19^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como disolvente pueden usarse hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos cicloalifáticos.
- 5.
- 20^a.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador preparado según las reivindicaciones anteriores es puesto en contacto con la olefina a polimerizar o con las mezclas de olefinas a polimerizar, a temperaturas variables entre 0 y 200°C y preferiblemente entre 10 y 150°C y a presiones variables entre 1 y 150 atmósferas, durante un tiempo de reacción variable entre 30 minutos y 30 horas.
- 10.
- 21^a.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de polimerización se efectúa a temperaturas comprendidas entre 0 y 200°C y preferiblemente entre 10 y 150°C.
- 15.
- 22^a.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de polimerización se efectúa bajo la presión comprendida entre 1 y 150 atmósferas.
- 20.
- 23^a.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema catalítico comprende una sal compleja de tricloruro de titanio - tricloruro de aluminio y un metal más electropositivo que el aluminio.
- 25.
- 24^a.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la
- 30.

-6 MAY.



287703

polimerización se efectúa en presencia inicial de hidrógeno.

5. 25^a.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrógeno se emplea junto con la misma olefina a polimerizar.
10. 26^a.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrógeno se emplea junto con una olefina diversa a la que se ha de polimerizar.
15. 27^a.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor que contiene una olefina igual o diversas a la que ha de polimerizarse, el hidrógeno y el complejo catalítico, se calienta a temperatura comprendida entre 20 y 180° y preferiblemente entre 80 y 120° bajo presiones parciales comprendidas entre un mínimo de 1 atmósfera y un máximo de 30 atmósferas, durante un período comprendido entre 1 minuto y 12 horas, se
20. 28^a.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el empleo de catalizadores constituidos por mezclas de una sal compleja de tricloruro de titanio - tricloruro de aluminio, de un metal más electropositivo que el aluminio y de un agente orgánico formador de complejo.
25. 29^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a, a, la 27^a, caracterizado por el empleo de catalizadores
30. constituidos por mezclas de una sal compleja de tri-



287703

cloruro de titanio - triclорuro de aluminio y de un metal más electropositivo que el aluminio.

5. 30ª.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el empleo de catalizadores constituidos por los productos de reacción de los componentes de las reivindicaciones 28ª y 29ª, en las condiciones de polimerización, eventualmente en presencia de hidrógeno.

10. 31ª.- Procedimiento para la polimerización del etileno y de las alfa olefinas, tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 MAY. 1936

SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE

INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.

GOMEZ ACEBO Y MODEY