



# 321943

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

### UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad organizada y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma (EE.UU.),

por

"PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION CATALIZADA DE UNA OLEFINA".  
Con prioridad de la Patente estadounidense núm. 432.857 de fecha 15 de Febrero de 1.965.

=====

5

La presente invención se refiere a la polimerización de olefinas para la obtención de polímeros sólidos. En un aspecto, se refiere a un catalizador perfeccionado para una tal polimerización. En otro aspecto, se refiere a un procedimiento para producir con mayor rendimiento polímeros sólidos de olefinas.

En la especialidad, se conoce el procedimiento de polimerizar 1-olefinas alifáticas, como propileno y 1-buteno



10 para obtener polímeros sólidos cristalinos. Los catalizadores para tal procedimiento son obtenidos a menudo mezclando un compuesto que tiene un enlace metal-carbono con un compuesto de un metal de transición. Las actividades de varios de tales catalizadores pueden ser mejoradas por la adición de otros compuestos. Así, por ejemplo, un catalizador obtenido 15 mezclando un haluro de alquilaluminio con un haluro de titanio puede ser mejorado por la adición a dicha mezcla de un tercer componente, como por ejemplo una fosfina orgánica. Otros componentes más pueden ser añadidos para aumentar la actividad. Catalizadores y procedimientos de este tipo están 20 expuestos en las Patentes estadounidenses 2.832.759 (1958) y 3.051.692 (1962). También se conoce el procedimiento de producir con elevados rendimientos polipropileno cristalino mediante el uso de un catalizador logrado al mezclar un cloruro o yoduro de dialquilaluminio con un complejo que se forma 25 al reaccionar tetracloruro de titanio con aluminio metálico. El catalizador y el procedimiento de este tipo están expuestos en la Patente británica 940.178.

Los catalizadores del tipo organometálico varían 30 ampliamente en su actividad y en las propiedades de los polímeros que producen. En la producción de polipropileno cristalino, es deseable obtener no sólo elevados rendimientos en el procedimiento de polimerización, sino también un polímero de elevado módulo de flexión. Pocos catalizadores, entre los muchos de este tipo que han sido propuestos 35 en la especialidad, producen polipropilenos provistos de módulo de flexión requerido con rendimientos suficientemente elevados para resultar económicos. Aun cuando se han hecho varias proporciones para modificar la actividad de catalizadores del tipo a que se ha hecho referencia, muchos de los 40 medios auxiliares no aumentan el rendimiento sin resultar



perjudiciales para otras propiedades del polímero, como por ejemplo el módulo de flexión.

Un objeto de la presente invención es el de crear un catalizador perfeccionado. Otro objeto de la invención es el de aumentar los rendimientos de poliolefinas así como polipropileno de un elevado módulo de flexión. Otro objeto es el de hacer más activos los sistemas de catalizador provistos de una actividad de polimerización muy baja. Otro objeto es el de reducir la cantidad de polímero no cristalino que se forma, que puede ser medida por la disminución en material soluble en xileno.

Según la presente invención, el rendimiento y/o el módulo de flexión de la poliolefina es mejorado y las partes solubles en xileno son reducidas ejecutando la polimerización con un catalizador que se forma al mezclar (a) un complejo preformado que se obtiene al mezclar un compuesto de la fórmula  $AlX_3$  y un compuesto de la fórmula  $R_3M$ , (b) un complejo de tricloruro de titanio y tricloruro de aluminio preparado mediante la reacción de un tetracloruro de titanio y aluminio y que tiene la fórmula aproximada  $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ , y (c) un compuesto que tiene la fórmula  $R_yM'X_z$ , donde, en las fórmulas anteriores, R es elegido en el grupo de radicales alquilo, arilo, cicloalquilo, alquenilo y cicloalquenilo (y combinaciones de los mismos, como alcarilo, aralquilo, etc. (con 1 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente con 1 a 10 átomos de carbono, M es un elemento del grupo VA, preferiblemente fósforo, M' es un metal de los grupos IA, II o IIIA, X es un halógeno, preferiblemente cloro, bromo o yodo, y+z es igual a la valencia de M', y es 1, 2 o 3, y z es 0, 1 o 2 (sistema periódico de Lange, Handbook of Chemistry, 8ª edición, páginas 56-57).

Al formar el catalizador anterior, la relación mo-



75 lar entre cada organometal-1  $R_3M \cdot AlX_3$  y  $R_yM'X_z$  y el complejo de titanio (como  $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ ) está comprendida entre 0,01:1 y 10:1 y preferiblemente entre 0,5:1 y 7:1, y más preferiblemente entre 1:1 y 5:1. Los límites indicados son los que proporcionan los resultados más satisfactorios, a pesar de lo cual pueden emplearse relaciones no comprendidas entre dichos límites.

80 Los compuestos del organo-grupo VA ( $R_3M$ ) utilizados para obtener el complejo preformado en el catalizador según la invención son también perfectamente conocidos en la especialidad, comprendiendo la trietilfosfina, la etil-di-terciobutil-fosfina, la triciclohexil-fosfina, la trifenil-fosfina, las tritolil-fosfina, la tribencil-fosfina, la trietilamina, la tribencilamina, la trifenilamina, la triciclohexilamina, la dietilarsina, la trifenilarcina, la trietilestibina, la tributilestibina, la tribencilestibina, la trifenilestibina, la trietilbismutina, la trifenilbismutina y la tribencilbismutina. El  $AlX_3$  empleado para obtener el complejo preformado empleado en el catalizador según la invención comprende el fluoruro de aluminio, el cloruro de aluminio, el bromuro de aluminio y el yoduro de aluminio. El complejo es obtenido mezclando el compuesto  $R_3M$  y el compuesto  $AlX_3$  con una pequeña cantidad de un disolvente (indicado a continuación), durante 1 a 5 horas, a una temperatura de 27° - 71° C. Los compuestos  $R_3M$  y  $AlX_3$  son empleados corrientemente en una relación molar de 1:1, aunque puede usarse un pequeño exceso del compuesto  $R_3M$ .

100 Los compuestos organometálicos ( $R_yM'X_z$ ) empleados de acuerdo con la presente invención son también perfectamente conocidos en la especialidad, comprendiendo el dietilcinc, diisopropilcinc, dicitlopentilcinc, dicitlohexilcinc, difenilcinc, n-butil-litio, dietilcadmio, dietilmagnesio, trietila



105 luminio, trietilgalio, issoctilsodio, fenilpotasio, 1-naftil-  
rubidio, fluoruro de etilberilio, cloruro de di-10-hexadeceni-  
lindio, trihexilboro, dicloruro de dietilaluminio, dicloruro  
de etilaluminio, trifenilgalio, tribenciltalio, cloruro de  
2-fenil-4-ciclohexilestroncio, dialilmagnesio, y yoduro de  
110 dioctilgalio. De desearse así, pueden emplearse mezclas de  
dos o más de los compuestos en cada grupo de ingredientes  
de catalizador.

Las olefinas polimerizables de acuerdo con la pre-  
sente invención son olefinas alifáticas de hasta 8 átomos de  
115 carbono por molécula por ejemplo etileno, propileno, 1-buteno,  
1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno, y octeno-1.  
Se obtienen los mayores beneficios en la polimerización de  
1-olefinas alifáticas con 3-7 átomos de carbono por molécula.

La reacción de polimerización es ejecutada en ole-  
120 fina líquida o en diluyente inerte y líquido de hidrocarbu-  
ros, como una parafina, cicloparafina o hidrocarburo aromáti-  
co con hasta 20 átomos de carbono por molécula. Son ejemplos  
de hidrocarburos que pueden ser usados : el pentano, el hexa-  
no, el heptano, el isooctano, el eicosano, el ciclohexano, el  
125 metilciclopentano, el benceno, el tolueno, el naftaleno, el  
antraceno y similares. Cuando se usa un disolvente, la rela-  
ción entre el volumen del disolvente y el del propileno está  
comprendida entre 1:1 y 10:1, y preferiblemente entre 3:1 y  
7:1.

130 La polimerización es ejecutada con más frecuencia  
en el campo de temperatura comprendido entre 27° y 121° C.,  
y más frecuentemente entre 38° y 93° C. La presión empleada  
es suficiente para mantener esencialmente en fase líquida la  
mezcla de reacción. Aun cuando puede usarse un diluyente de  
135 hidrocarburos inerte, por ejemplo una parafina, cicloparafi-  
na o un hidrocarburo aromático con hasta 20 átomos de carbo-



no por molécula, es frecuentemente ventajoso conducir la  
reacción sin diluyente, especialmente cuando se polimeriza  
propileno. En tales circunstancias, el propileno líquido  
140 actúa a modo de medio de reacción. El tiempo de reacción  
está generalmente comprendido entre 10 minutos y 50 horas,  
y más frecuentemente entre 30 minutos y 25 horas.

Frecuentemente es deseable, para controlar el peso  
molecular del polímero, emplear de aproximadamente 0,08 a  
145 aproximadamente 0,30 mol por ciento de hidrógeno en el sis-  
tema. Cuando el propileno es polimerizado en un sistema de  
polimerización en masa, es deseable disolver esta cantidad  
de hidrógeno en el propileno líquido antes de conducir el  
propileno al reactor de polimerización.

150 La concentración total de catalizador en las mez-  
clas de reacción según la invención es corrientemente del  
0,005 - 10% en peso, pero las concentraciones fuera de es-  
tos límites son también activas.

Los polímeros según la invención pueden ser recu-  
155 perados de la mezcla de reacción por procedimientos bien co-  
nocidos en la especialidad anterior. Así, el producto polí-  
mero puede ser puesto en contacto con un compuesto de quela-  
ción, como por ejemplo una dicetona, para eliminar los resí-  
duos de catalizador, y ser puesto ulteriormente en contacto  
160 con un hidrocarburo, como por ejemplo n-pentano o propileno  
líquido para eliminar los indicios que quedan de catalizador  
y de agente de quelación, así como cualquier pequeña canti-  
dad de fracción de polímero que pueda ser soluble en hidro-  
carburos ligeros a temperaturas del orden de 27° a 38° C.

165 En la producción comercial de propileno, es desea-  
ble que la producción de polímero no cristalino, medida por  
el contenido soluble en xileno, sea mantenida a un bajo ni-  
vel. Una ventaja de la presente invención es la de que el



170 producto polímero contiene sólo pequeñas cantidades de mate-  
 rial soluble en xileno. El porcentaje de material soluble en  
 xileno es determinado poniendo 0,95 gramos de polímero en un  
 tubo de centrifugación de 100 ml., añadiendo 95 ml. de xi-  
 leno, calentando 15 minutos a 141° C., enfriando, centrifu-  
 gando, evaporando el disolvente de una alícuota de 25 ml.  
 175 del líquido que sobrenada, pesando el residuo y multiplican-  
 do por 400.

E J E M P L O

180 En una serie de tandas que ilustran realizaciones  
 específicas de la presente invención, se polimerizó propile-  
 no en un sistema de solución, es decir usando pentano como  
 diluyente. Las tandas fueron ejecutadas durante 18 a 22 ho-  
 ras a 50° C. y a 2,4 - 3,1 atmósferas absolutas. Se emplea-  
 ron aproximadamente 50 cm<sup>3</sup> (30 gramos) de propileno y 250  
 cm<sup>3</sup> de pentano.

185 Se obtuvieron los siguientes resultados:

321943



TABLA

Tanda	Organo-metal	Relación molar	Organo-metal usado	Conc. total catalizador % peso *	Velocidad, g/g comp. Ti/hora	Sol. de xileno%	Mod. flex. kg/cm <sup>2</sup> x .10 <sup>3</sup>
nº	AlCl <sub>3</sub> · Ø <sub>3</sub> P	TiCl <sub>3</sub> · L / 3AlCl <sub>3</sub>					
190	4	2	DEZ	2.3	10.3	2.6	17.50
	4	0	DEZ	2.4	3.7	4.6	17.90
	0	2	-	3.3	0	-	-
	4	2	DEZ	2.6	0	-	-
195	2	0	TEA	0.75	13.9	31.5	2.70
	2	2	TEA	1.9	12.0	2.3	12.10
	2	0	TEA	1.2	5.0	9.3	9.40
	2	2	TEA	1.6	13.9	28.3	3.1
200	2	2	DEAC	2.1	4.6	0.9	14.0
	2	2	DEAC	2.2	4.4	19.7	6.6

\* Referido al propileno.  
 \*\* ASTM D 790-61.  
 \*\*\* AlCl<sub>3</sub> y Ø<sub>3</sub>P no mezclados previamente.  
 Nota: DEZ = dietilcinc.  
 TEA = Trietilaluminio.  
 DEAC = cloruro de dietilaluminio.  
 Ø<sub>3</sub>P = trifenilfosfina.





Las tandas 1, 6 y 9 son de acuerdo con la invención.  
210 El empleo del complejo mezclado previamente como componente de catalizador se tradujo en una mejora del rendimiento de polímero, medido por la velocidad de polimerización, y/o por el módulo de polímero, y en una reducción de partes solubles en xileno.

215 El complejo de tricloruro de titanio y tricloruro de aluminio indicado como componente (b) está descrito en la presente Memoria como obtenido partiendo de tetracloruro de titanio y aluminio metálico, ya que éste es actualmente el modo principal de obtención del complejo. Sin embargo, debe 220 quedar entendido que este mismo complejo u otro equivalente cae dentro del alcance de la presente Memoria, independientemente de su procedimiento de fabricación.

225 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

=.=.=.=.=.=.=.=.=.=



NOTA:

230 Describa suficientemente la naturaleza y alcance  
 de la presente invención, así como la forma en que la misma  
 debe ser llevada a la práctica, se reivindican a título pri-  
 vativo las siguientes particularidades, sobre las cuales ha  
 de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVEN-  
 235 CIÓN que se solicita.

1). Procedimiento de polimerización catalizada de  
 una olefina, caracterizado por comprender la  
 mezcla de (a) un complejo preformado obtenido mezclando un  
 compuesto de la fórmula  $AlX_3$  y un compuesto de la fórmula  
 240  $R_3M$ , (b) un complejo de tricloruro de titanio y tricloruro  
 de aluminio de la fórmula aproximada  $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$  y (c) un  
 compuesto de la fórmula  $R_yM'X_z$ ; en las fórmulas anteriores,  
 R es un radical alquilo, arilo, cicloalquilo, alquenilo o  
 cicloalquenilo con 1 a 20 átomos de carbono, M es un elemen-  
 245 to del grupo VA, M' es un metal del grupo IA, II o IIIA,  
 X es un halógeno, y+z es igual a la valencia de M', y es un  
 entero comprendido entre 1 y 3, y z es un entero comprendido  
 entre 0 y 2.

250 2a).- Procedimiento de polimerización catalizada de  
 una olefina, según la reivindicación 1), caracterizado por  
 el hecho de que la relación molar del compuesto de la fórmu-  
 la  $R_3M \cdot AlX_3$  y la relación molar entre el compuesto de la fór-  
 mula  $R_yM'X_z$  y el complejo de tricloruro de titanio y tricloro-  
 ruro de aluminio están comprendidas entre 0,01:1 y 10:1.

255 3). Procedimiento de polimerización catalizada de  
 una olefina, según las reivindicaciones 1) o 2), caracteri-  
 zado por el hecho de que (a) es un complejo de trifenilfos-



260 fina y tricloruro de aluminio, el componente (b) es un complejo de titanio y de cloruro de aluminio preparado por la reacción de tetracloruro de titanio con aluminio, y el componente (c) es dietilcinc, cloruro de dietilaluminio o trietilaluminio.

265 4). Procedimiento de polimerización catalizada de una olefina, especialmente de una 1-olefina alifática con 2-8 átomos de carbono por molécula, caracterizado por comprender la ejecución de la polimerización mediante un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3).

270 5). Procedimiento de polimerización catalizada de una olefina, según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de que la olefina es propileno y de que la polimerización es ejecutada con el propileno en fase líquida a una temperatura comprendida entre 27° y 121° C.

275 6). Procedimiento de polimerización catalizada de una olefina, según la reivindicación 5), caracterizado por el hecho de que la temperatura está comprendida entre 38° y 93° C. y de que el catalizador es obtenido mezclando (a) un complejo de trifenilfosfina y de cloruro de aluminio, (b) dicho complejo de tricloruro de titanio y de cloruro de aluminio, y (c) dietilcinc, trietilaluminio o cloruro de dietilaluminio, estando comprendida entre 1:1 y 5:1 la relación  
280 molar del complejo de trifenilfosfina y de cloruro de aluminio y la del dietilcinc, o cloruro de trietilaluminio o dietilaluminio y el complejo de cloruro de titanio y cloruro de aluminio.

285 7). "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN CATALIZADA DE UNA OLEFINA". Con prioridad de la Patente estadounidense núm. 432.857 de fecha 15 de Febrero de 1.965.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,



que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 19 de Enero de 1.966.

P. A.

*Modelo de P.A.*  
*M. A. S.*

