

328771



Exp: 22.451.

memoria descriptiva 328771

CLASE DE
REGISTRO

una PATENTE DE INVENCION,
por veinte años en España.

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

Scholven-Chemie Aktiengesellschaft
(sociedad alemana).

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

466 Gelsenkirchen - Buer, Dorstene Strasse 227
(Alemania).

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE α -OLEFINAS"

INVENTORES:

Don Fritz Gude y Don Karl Schmitt.
(ambos de nacionalidad alemana)



328771

- 1. -

1.

Es conocido polimerizar α -olefinas como, por ejemplo, etileno, propileno, α -butileno etc. y mezclas de estas sustancias, con ayuda de contactos de compuestos de los metales de los grupos IV a VIII con compuestos metalorgánicos de los metales de los grupos I a III - de los así llamados catalizadores de Ziegler para obtener materiales plásticos de alto valor molecular. Se conoce además el hacer reaccionar mezclas de tetracloruro de vanadina y de tetracloruro de titanio con compuestos metalorgánicos, por ejemplo, trialkileno de aluminio y emplear el producto de reacción como catalizador para la polimerización de las α -olefinas.

10

Se conoce además que los catalizadores de Ziegler en presencia de pequeñas cantidades de halógeno de boro pueden conducir a ciertas influencias sobre el peso molar del polimerizado.

15

El objeto del invento es un procedimiento para la polimerización de α -olefinas con 2 a 6 átomos de C según Ziegler empleando contactos de compuestos metalorgánicos de sustancias de los grupos I a III - por una parte, y por lo menos dos compuestos de los grupos secundarios IV a VIII del sistema periódico, por otra parte, que se caracteriza porque uno de los compuestos de los grupos secundarios IV a VIII es un compuesto de vanadina conteniendo oxígeno y porque el contacto se trata con trifluoruro de boro.

20

25

Un ejemplo para las combinaciones de compuestos de metal de transición son, por ejemplo, oxiclорuro de vanadina y tetracloruro de titanio. El tratamiento con BF_3 puede efectuar

328771



- 2. -

1

tuarse de tal manera que se efectúa el tratamiento antes o durante el mezclado con los compuestos metalorgánicos de las sustancias de los grupos I a III. El trifluoruro de boro se introduce preferentemente en cantidades de 0,1 a 200 por ciento de peso, referido al compuesto de metal de transición.

5

Pueden trabajarse con exceso, es decir que se introduce tanto trifluoruro de boro en el recipiente de reacción que salga de nuevo. El mismo puede suministrarse de nuevo después al circuito de reacción.. También es posible trabajar con cantidades en defecto.

10

En el tratamiento de la mezcla de los compuestos de metal de transición se observan en general temperaturas que están situadas en el alcance entre + 100 y - 100°C, preferentemente en el alcance entre - 50° y + 70°C. La observancia de estas temperaturas se recomienda especialmente para obtener contactos los más activos posible.

15

Si en la reacción se utiliza un diluyente, resulta adecuado cualquier líquido inerte, como hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, hexano, heptano, bencina ligera, aceite Diesel de Fischer-Tropsch, hidrocarburos cicloalifáticos como ciclohexano, hidrocumol etc., hidrocarburos aromáticos, como benzol, toluol, xilol, etc., hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno etc., o mezclas de estos líquidos inertes.

20

25

Como contacto puede insertarse inmediatamente, por una parte, el producto de reacción producido en la reacción

328771



- 3. -

1956

1

entre el alquilo de metal y la mezcla del compuesto de metal de transición en presencia del trifluoruro de boro.

Por otra parte, sin embargo, puede procederse de tal modo que, después de la reacción efectuada en presencia de tri-

5

fluoruro de boro, se efectúa primeramente una separación y limpieza por un lavado adecuado, por ejemplo, con bencina, después de lo cual los componentes sólidos de contacto

obtenidos en ello, eventualmente de nuevo en presencia de trifluoruro de boro, se mezclan con compuesto metal-orgáni-

10

co y se aportan a la polimerización. También es posible tratar con trifluoruro de boro el compuesto de metal de transición antes de la adición al compuesto metalorgánico

o prolongar este tratamiento durante la adición del compuesto metalorgánico, pudiendo seguirle eventualmente todavía

15

una fase de filtración de la clase descrita al presente.

En todas estas formas de ejecución del invento, el compuesto de metal de transición puede emplearse en su grado de valencia más alto o más bajo (obtenido de cualquier manera deseada). Naturalmente que el tratamiento también puede

20

efectuarse directamente en el recipiente de polimerización, por ejemplo, porque en el recipiente, que contiene los con-

tactos, se introduce trifluoruro de boro. Este puede efectuarse también durante la polimerización, en lo que no de-

25

ben temerse consecuencias desventajosas para el curso de la polimerización cuando se emplean suficientes cantidades de compuesto metalorgánico.

Si se quiere aportar más BF_3 del que se disuelve

328771



1

a presión normal a la temperatura respectivamente empleada, también es posible ejecutar la activación del contacto a presión (alcance de aproximadamente 1 a 100 atmósfera de sobrepresión).

5

El componente de aluminio-orgánico puede dejarse gotear diluido o sin diluir en la mezcla de sustancia, en solución o concentrado. Inversamente también puede procederse de tal modo que la sustancia aluminio-orgánica se encuentre en el matraz de reacción y se agregue la mezcla. Finalmente también es adecuado un tercer método para la preparación del contacto según el invento, dejándose gotear los dos partícipes de la reacción de manera separada en determinadas proporciones en el recipiente de reacción bajo trifluoruro de boro.

10

15

Pueden emplearse como componentes de contacto metalorgánicos los conocidos compuestos metalorgánicos de los grupos I a III. Al utilizar alquilos de aluminio son adecuados trialquilos de aluminio, dialquilmono-halogenuros de aluminio y monoalquildihalogenuros de aluminio o sus mezclas, por ejemplo, sesquihalogenuros de aluminio.

20

25

El modo de proceder en la preparación de algunas combinaciones de contacto, los rendimientos y las constantes físicas de los polimerizados en el empleo de tales catalizadores se deducen de los ejemplos siguientes que deben servir para la explicación del presente invento.

La polimerización puede efectuarse a presión normal, pero también puede ejecutarse con efectos especialmente

328771



- 5. -

1966

1

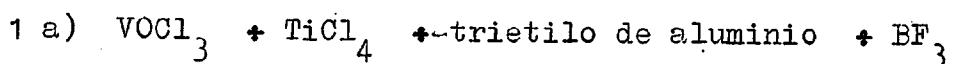
buenos a presiones aumentadas. Entra en consideración como alcance, por ejemplo una presión total de hasta aproximadamente 150 atmósferas de sobrepresión por encima de la fase líquida en el reactor de polimerización. En ello se consiguen incrementos de actividad al contacto especialmente sorprendentes.

5

Ejemplos.

A. Preparación de los contactos.

10



15

40 g de trietilo de aluminio, diluidos con bencina pura, seca a 500 cm^3 se enfrían a -30°C bajo nitrógeno en un matraz, que está provisto de un agitador, de un embudo goteador, de un tubo de conducción de gas y de un tubo de evacuación de gas. Entonces se pone en marcha el agitador, se cierra el tubo de evacuación de gas con un tubo de cloruro de calcio, se introduce a través del tubo de entrada de gas, trifluoruro de boro gaseoso y se introduce a gotas en el matraz en el plazo de media hora una mezcla de 23,5 g de VOCl_3 y 7,5 g de TiCl_4 disuelto en 50 cm^3 de bencina. La corriente de trifluoruro de boro se regula de tal modo que desde el tubo de cloruro de calcio, que cierra el tubo de evacuación de gas, escape un pequeño sobrante, lo que se hace notar por formación de nieblas. En el matraz de reacción se separa, pronto después del comienzo de la reunión de los componentes de la reacción, un precipitado color castaño. Cuando la mezcla se ha añadido a gotas, todavía

25

328771



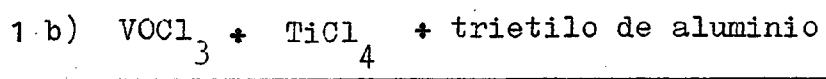
- 6. -

1

se agita durante una hora a - 30°C bajo trifluoruro de boro. Ahora se absorbe el precipitado bajo nitrógeno y se le lava detenidamente con bencina seca.. El residuo, bajo nitrógeno, se trasvasa en varias partes en un matraz, que contiene 40 g de trietilo de aluminio en 500 cm³ de bencina, produciéndose una reacción exotérmica. Seguidamente se rellena con bencina pura seca hasta 1 l. Antes de la extracción de catalizador con la pipeta de Fortuna bajo nitrógeno, se agita bien el matraz de reserva, para suspender lo más homogéneamente posible.

5

10



15

El contacto se prepara como se ha descrito bajo 1 a). En lugar de trabajar bajo trifluoruro de boro, se trabaja bajo nitrógeno. Después del lavado del contacto formado, en la adición de la solución de trietilo de aluminio, en contraposición a 1 a) no puede comprobarse ninguna tonalidad de calor.

20

Otras combinaciones de contacto pueden observarse en la tabla siguiente:

Tabla I

25

Designación - Sustancia de los contactos	1 g	Sustancia 2 g	Reducido con	Adición
1 a	23,5 VOCl ₃	7,5 TiCl ₄	40 g Al(C ₂ H ₅) ₃	BF ₃
1 b	" "	" "	" "	-

328771



- 7. - 1966

2 a	17,5 VOCl ₃	14,0 TiCl ₄	"	"	BF ₃
2 b	"	"	"	"	-
3 a	11,5 VOCl ₃	20,5 TiCl ₄	"	"	BF ₃
3 b	"	"	"	"	-
4 a	5,5 VOCl ₃	27,0 TiCl ₄	"	"	BF ₃
4 b	"	"	"	"	-
5 a	23,5 VOCl ₃	7,5 TiCl ₄	42 g AlCl(C ₂ H ₅) ₂		BF ₃
5 b	"	"	"	"	-

de igual manera que se ha descrito bajo 1a y 1b se han preparado entre otros también sistemas de contacto mediante el empleo de tetracloruro de titanio, oxiclорuro de vanadio y cloruro de cromo como componentes de metal pesado. La composición cuantitativa de estas combinaciones se deduce de la siguiente tabla Ia.

T a b l a I a.

Designación de los contactos	Sustancia- 1 g	Sustancia- 2 g	Sustancia- 3 g	Reducido con	Adición
6 a	14,4 VOCl ₃	7,5 TiCl ₄	8,55 CrO ₂ Cl ₂	40 g Al(C ₂ H ₅) ₃	BF ₃
6 b	"	"	"	"	-
7 a	8,3 VOCl ₃	11,0 TiCl ₄	11,3 CrO ₂ Cl ₂	"	-
7 b	"	"	"	"	-

8a) En un matraz con cabida de 2 l, bajo trifluoruro de boro se enfrían 38 g de tetracloruro de titanio y 34,6 g de oxiclорuro de vanadio (proporción molar 1 : 2) en

328771



- 8. -

1

350 cm³ de bencina pura seca a - 30°C y a esta temperatura, mediante agitación, se satura con trifluoruro de boro. Ahora se añade a la solución, siguiendo la agitación y manteniendo constante la temperatura, 54,8 g de trietilo de aluminio en 350 cm³ de bencina pura, seca en el plazo de cuatro horas. En ello se forma un precipitado. Una pequeña parte de la suspensión así producida se introduce para la polimerización bajo la designación 8a α inmediatamente, es decir sin lavado.

5

10

La parte restante de la suspensión de contacto se lava por centrifugado y lavado de cuatro veces con la cuádruple cantidad de volumen del componente sólido de bencina pura, seca, que contiene aproximadamente 1 g/l de trietilo de aluminio. Después de este tratamiento, se rellena con bencina hasta 1 l, la que contiene 190 g de cloruro de dietilaluminio. (Designación del contacto: 8a β).

15

8 b) Bajo las mismas condiciones, que se han descrito en 8a β), se preparó el contacto 8b. El trifluoruro de boro fué sustituido por nitrógeno puro, seco.

20

9) En un matraz de vidrio con cabida de 1 l con 100 cm³ de bencina pura seca, bajo nitrógeno puro a - 30°C mediante agitación, sincronizadamente se añade en el plazo de una hora.

25

a) una solución de 11,4 g de trietilo de aluminio en 200 cm³ de bencina pura seca.

b) una solución de 8,7 g de VOCl₃ y 9,5 g de TiCl₄ en 200 cm³ de bencina pura seca, que anteriormente había si-

328771



- 9. -

1

do saturada a + 20°C con trifluoruro de boro. La temperatura de -30°C se mantiene durante la reacción. Seguidamente, sin refrigeración, se agita todavía durante una hora.

5

El precipitado separado se aspira con una frita, se le lava varias veces con bencina pura, seca, que contiene 1 g/l de trietilo de aluminio, y se llena seguidamente hasta un litro con bencina pura, seca con adición de 2 g/l de trietilo de aluminio.

10

10) Un matraz de vidrio con cabida de 1 l, provisto de agitación, de conductos de entrada y salida de gas y embudo goteador, se mezcla con 500 cm³ de bencina pura seca, que contiene 17,3 g de VOCl₃ y 19 g de TiCl₄. Esta solución, aproximadamente a + 20°C, se satura con trifluoruro de boro. Ahora se deja gotear, agitando en el plazo de una hora, 22,8 g de trietilo de aluminio en 115 cm³ de bencina pura, seca, en el matraz, mientras que se conduce una ligera corriente de BF₃ sobre la solución. La temperatura de reacción se mantiene por refrigeración entre 20 y 25°C. Se deja seguir reaccionando la reacción todavía durante una hora a temperatura ambiente.

15

20

El contacto precipitado se lava y se llena, como se ha descrito en el experimento 9.

25

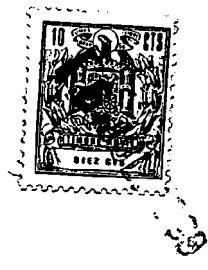
(siguen las Tablas)

B. Polimerizaciones

Monómero Cantidad de bencina Tipo Inclusión de contacto Metal de transición Al-alquilo Preperación empleando Presión atmosféricas sobrepresión Rendimiento de mat. plástico g de polimerizado g metal de transición

Monómero	Cantidad de bencina	Tipo	Inclusión de contacto Metal de transición	Al-alquilo	Preperación empleando	Presión atmosféricas sobrepresión	Rendimiento de mat. plástico g	de polimerizado g metal de transición
Propileno	3	1 a	3,2	8,3 Al(C ₂ H ₅)	BF ₃	7-8	81	25
"	3	1 b	3,2	8,3		7-8	23	7
"	3	2 a	3,2	8,3	BF ₃	7-8	311	98
"	3	2 b	3,2	8,3	-	7-8	46	14
"	3	3 a	3,2	8,3	BF ₃	7-8	320	97
"	3	3 b	3,2	8,3	-	7-8	33	10
"	3	4 a	3,2	8,3	BF ₃	7-8	271	82
"	3	4 b	3,2	8,3	-	7-8	40	12
Etileno/propileno (proporción 70:30)	3	2 a	3,2	8,3	BF ₃	7-8	307	96
"	3	2 b	3,2	8,3	BF ₃	7-8	173	54
"	3	4 a	3,3	8,3	BF ₃	7-8	172	83
"	3	4 b	3,3	8,3	-	7-8	195	59
Proporción (50:50)	3	2 a	3,2	8,3	BF ₃	7-8	455	142
"	3	2 b	3,2	8,3	BF ₃	7-8	215	67
"	3	3 a	3,3	8,3	BF ₃	7-8	287	87
"	3	3 b	3,3	8,3	-	7-8	143	43
"	3	4 a	3,3	8,3	BF ₃	7-8	301	91
"	3	4 b	3,3	8,3	-	7-8	190	57

- 10. - 328771



B. Polimerizaciones (Continuación)

Monómero	Cantidad de bencina l	Inclusión de Metal de transición tiempo	Al-alquilo g	Preparación empleando	Presión at. sobre presión	Remplimiento de plástico g	Polimerizado/ Observaciones Metal de transición resp. recepción de etileno
Etileno	2	2 a	0,1	1,1 al(C ₂ H ₅) BF ₃	-	185	1850 después de 3 h absorbidos 138 l de etileno
"	2	2 b	0,1	1,1	-	interrumpido después de 3 h	después de 3 h absorbidos
"	2	1 a	0,33	1,1	-	después de 2 h	37 l de etileno
"	2	1 b	0,33	1,1	BF ₃	2 h	135 l de etileno
"	2	2 a	0,33	1,1	BF ₃	2 h	46 l "
"	2	2 b	0,33	1,1	BF ₃	2 h	195 l "
"	2	3 a	0,33	1,1	BF ₃	2 h	84 l "
"	2	3 b	0,33	1,1	BF ₃	2 h	160 l "
"	2	4 a	0,33	1,1	BF ₃	2 h	42 l "
"	2	4 b	0,33	1,1	BF ₃	2 h	170 l "
"	2	4 h	0,33	1,1	BF ₃	2 h	34 l "
Etileno-Propileno (Proporción 50 : 50)	3	5 a	3,2	8,8 AlCl(C ₂ H ₅) BF ₃	7-8	244	77
"	3	5 b	3,2	8,8	7-8	207	65
Etileno-Buteno-1 (proporción 95 : 5)	3	2 a	1,6	4,4	7-8	390	244
"	3	2 b	1,6	4,4	7-8	305	191



1966

328771

B. Polimerizaciones (Continuación)

Monómero	Cantidad de bencina l	Inclusión de Metal de transición Tipo g	de contacto Al-alquilo empleando	Preparación at. sobre-presión	Rendimiento de plástico g	g. Polimerizado/ metal transición, resp. absorción de etileno Observación		
Etileno	2	6 a	0,3	1,1	AL(C ₂ H ₅) BF ₃	-	interrumpido	Después de 3 h. absorbido 284 l de etileno 1010
"	2	6 a	0,1	1,1	" BF ₃	-	101	
"	2	6 b	0,3	1,1	" -	-	interrumpido	Después de 3 h, absorbido 153 de etileno
"	2	7 a	0,3	1,1	" BF ₃	-	interrumpido	Después de 3 h. absorbido 181 l de etileno 1160
"	2	7 a	0,1	1,1	" "	-	116	
"	2	7 b	0,3	1,1	" -	-	interrumpido	Después de 3 h. absorbido 98 l de etileno.

328771



B. Polimerizaciones (Continuación)

Monómero	Cantidad de bencina l	Inclusión de Metal de transición Tipo mg/l	Al-alkilo g/l	Presión parcial Etileno Hidrógeno Atmósferas sobrepresión	Temperatura de reacción	Rendimiento g/l	Metal transición g/mg
Etileno	6	2 a 6	2	52	70 - 80	270	45
"	6	2 a 5	1	35	70 - 80	200	40
"	6	2 a 15	2	31	70 - 80	155	10,3
"	6	8 a 7,5	1	30	85 - 90	185	24,6
"	6	8a 7,5	1	30	85 - 90	170	22,7
"	6	8 b 10	1	30	85 - 90	85	8,5
"	6	9 7,5	1	30	85 - 90	75	10
"	6	10 7,5	1	30	85 - 90	175	23,3

328771



328771



- 14.- 1966

1

N O T A . -

=====

5

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

10

1.- Procedimiento para la polimerización de α -olefinas con 2 a 6 átomos de C según Ziegler empleando contactos compuestos metalorgánicos de sustancias de los grupos I a III, por una parte, y por lo menos dos compuestos de los grupos secundarios IV a VIII del sistema periódico, por otra parte, caracterizado porque uno de los compuestos de los grupos secundarios IV a VIII es un compuesto de vanádina conteniendo oxígeno y porque el contacto se trata con trifluoruro de boro.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el trifluoruro de boro se introduce en cantidades de 0,1 a 200 por ciento de peso, referidas a los compuestos de metal de transición.

20

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento se efectúa con BF_3 a temperaturas entre + 100 y - 100°C, preferentemente entre + 70 y \mp 50°C.

25

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla obtenida en la reacción de contacto, en presencia de BF_3 , se incluye inmediatamente como contacto de polimerización.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque del producto obtenido en la reacción

328771



15

1 de contacto en presencia de BF_3 se separan los componentes sólidos, y después de renovada adición de compuesto metalorgánico, eventualmente bajo repetido tratamiento con BF_3 , se utiliza con contacto de polimerización.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la polimerización se efectúa a presiones aumentadas hasta 150 atm.

7.- Procedimiento para la polimerización de olefinas.

10 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 JUL. 1966


CARLOS ROEB

15

20

25