

336667



336667

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR ACTIVO PARA PROMOVER LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 532.127 de fecha 7 de Marzo de 1.966.

====

La presente invención se refiere a la polimerización de olefinas para la obtención de polímeros sólidos. En un aspecto, se refiere a un catalizador mejorado para la polimerización de olefinas. En otro aspecto, se refiere a un procedimiento para producir polímeros de olefinas de elevado módulo y de bajo contenido soluble en xilenos.

En la especialidad, es conocido el procedimiento de polimerizar 1-olefinas alifáticas, como el propileno y el



1-buteno, para obtener polímeros sólidos cristalinos. Los
10 catalizadores para un tal procedimiento son obtenidos a me-
nudo mezclando un compuesto que tiene un enlace metal-carbono
con un compuesto de un metal de transición. Las actividades
de varios de estos catalizadores pueden ser mejoradas median-
te la adición de otros compuestos. Así, por ejemplo, un ca-
15 talizador que se obtiene mezclando un haluro de alquilalumi-
nio con un haluro de titanio puede ser mejorado mediante la
adición a esta mezcla de un tercer componente, como por ejem-
plo una fosfina orgánica. Otros componentes más pueden ser
añadidos para aumentar la actividad. Catalizadores y proce-
20 dimientos de este tipo constituyen el objeto de las Patentes
estadounidenses 2.832.759 (1958) y 3.051.692 (1962). También
es conocido el procedimiento de producir polipropileno cris-
talino con grandes rendimientos mediante el uso de un catali-
zador que se obtiene mezclando un cloruro o yoduro de dial-
25 quilaluminio con un complejo que se forma al reaccionar te-
tracloruro de titanio con aluminio metálico. Este cataliza-
dor y procedimiento constituyen el objeto de la Patente bri-
tánica 940.178.

Los catalizadores del tipo organometálico varían
30 ampliamente en su actividad y en las propiedades de los po-
límeros que producen. Al producir polipropileno cristalino,
es deseable obtener no sólo elevados rendimientos en el pro-
cedimiento de polimerización, sino también un polímero que
tenga un elevado módulo de flexión.

35 De acuerdo con la presente invención, se ha descu-
bierto que, añadiendo ambos compuestos de la fórmula PX_3 y X_2
al sistema catalizador que se obtiene mezclando compuestos de
la fórmula R_nAlX_{3-n} y $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$, se obtiene un módulo
sorprendentemente elevado y un contenido soluble en xilenos
40 inferior en comparación con los que se obtienen cuando se añe



de al sistema catalizador PX_3 o X_2 solos.

En la fórmula anterior, R es elegido en el grupo constituido por hidrógeno, radicales de alquilo, arilo y cicloalquilo y combinaciones de los mismos con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. X es un halógeno, preferiblemente cloro, bromo o yodo, y n es 1, 2 o 3.

La enumeración de radicales de alquilo, de cicloalquilo y de arilo en la definición de las fórmulas se entiende aquí como incluyendo los distintos radicales mixtos, como alcarilo, aralquilo y similares.

En la formación del catalizador anterior, la relación molar entre el compuesto $R_n AlX_{3-n}$ y el compuesto $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ está comprendida entre 0,5:1 y 10:1, y preferiblemente entre 1:1 y 7,5:1. La relación molar entre PX_3 y $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ está comprendida entre 0,01:1 y 7,5:1, y preferiblemente entre 0,05:1 y 5:1. Los campos indicados son los que proporcionan los resultados más satisfactorios; sin embargo, pueden emplearse relaciones fuera de ellos.

Corrientemente, la concentración total del catalizador está comprendida entre el 0,005 y el 10% en peso de la olefina que se polimeriza, aunque también sirven concentraciones fuera de este campo. Al obtener el catalizador de la presente invención, se prefiere mezclar previamente el compuesto de aluminio, el haluro de fósforo y el halógeno, y añadir después la mezcla al complejo de titanio.

Los compuestos organometálicos ($R_n AlX_{3-n}$) empleados según la presente invención son bien conocidos en la especialidad. Ellos comprenden el dicloruro de metilaluminio, el cloruro de dietilaluminio, el bromuro de metiletaluminio, el sesquicloruro de etilaluminio, el yoduro de isobutil



350357

10 FEB 1954

75 octilaluminio, el fluoruro de diisopropilaluminio, el dibromuro de ciclohexilaluminio, el cloruro de ciclopentilfenilaluminio, el yoduro de 2-metilciclopentilbencilaluminio, el cloruro de ditetradecilaluminio, el trietilaluminio, el tri-n-butilaluminio, el diyoduro de eicosilaluminio, el dibromuro de 2-ciclohexiletaluminio, el fluoruro de di(3-fenil-1-metilpropil)aluminio, el dicloruro de 2-(3-isopropilciclohexil)etaluminio, el hidruro de aluminio, el 80 hidruro de cloroetaluminio, el hidruro de dietilaluminio, el dicloruro de etilaluminio, el triisobutilaluminio, y similares. Pueden emplearse mezclas.

85 El complejo de tricloruro de titanio representado por la fórmula $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ es bien conocido en la industria y se prepara corrientemente por reducción de $TiCl_4$ con aluminio.

90 Cualquiera de los haluros de fósforo puede ser empleado, como por ejemplo tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, triyoduro de fósforo, o trifluoruro de fósforo.

95 Las olefinas que son polimerizables según la presente invención son las 1-olefinas alifáticas con hasta 8 átomos de carbono por molécula, por ejemplo el etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Se obtienen los mayores beneficios en la polimerización de 1-olefinas alifáticas con 3 a 7 átomos de carbono.

100 La reacción de polimerización es ejecutada en olefina líquida o en un diluyente líquido inerte de hidrocarburo, como una parafina, cicloparafina, o hidrocarburo aromático con hasta 20 átomos de carbono por molécula. Son ejemplos de hidrocarburos que pueden usarse el pentano, hexano, heptano, isooctano, eicosano, ciclohexano, metilciclopentano, benceno, tolueno, naftaleno, antraceno y similares. Cuando



10 FEB.

105 se usa un disolvente, la relación de volumen entre el disolvente y la 1-olefina está comprendida entre 1:1 y 10:1, y preferiblemente entre 3:1 y 7:1.

110 La polimerización es conducida con más frecuencia en el campo de temperatura comprendido entre 27° y 121° C., y más frecuentemente entre 38° y 93° C. La presión usada puede ser suficiente para mantener la mezcla de reacción esencialmente en fase líquida, o - particularmente en un sistema de masa - puede ser tal que la olefina se encuentre en fase gaseosa. Aun cuando puede emplearse un diluyente de hidrócarburo inerte, por ejemplo una parafina, cicloparafina 115 o hidrócarburo aromático con hasta 20 átomos de carbono por molécula, es frecuentemente ventajoso conducir la reacción sin diluyente, especialmente cuando se polimeriza propileno. En tales circunstancias, el propileno actúa como medio de reacción. El tiempo de reacción está comprendido generalmente entre 10 minutos y 50 horas, y más frecuentemente 120 entre 30 minutos y 25 horas.

Frecuentemente, para controlar el peso molecular del polímero, es deseable utilizar hidrógeno en una concentración de aproximadamente 0,08 hasta aproximadamente 1 mol 125 por ciento de 1-olefina del sistema. Cuando se polimeriza propileno en un sistema de polimerización en masa, es deseable mezclar el hidrógeno con el propileno antes de conducir el propileno al reactor de polimerización.

130 Los polímeros según la presente invención pueden ser recuperados de la mezcla de reacción por procedimientos bien conocidos en la especialidad anterior. Así, el producto polímero puede ser puesto en contacto con un compuesto quelante, como por ejemplo una dicetona, para eliminar los residuos de catalizador, y puesto ulteriormente en contacto 135 con un hidrócarburo, como por ejemplo un n-pentano o propi-

38686

10 FEB



140 leno líquido, para eliminar los indicios restantes de catalizador y de agente de quelación, así como cualquier pequeña cantidad de fracción de polímero que pudiera ser soluble en hidrocarburos ligeros a temperaturas del orden de 27° a 38° C.

145 En la producción comercial de polipropileno, es deseable que la producción de polímero no cristalino, medida por el contenido soluble en xileno, sea mantenida a un bajo nivel. Una ventaja de la presente invención es la de que el producto polímero contiene solo pequeñas cantidades de material 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 xileno, calentando 15 minutos a 141° C., enfriando, 150 centrifugando, evaporando el disolvente de una alícuota de 25 ml del líquido que sobrenada, pesando el residuo y multiplicando por 400.

E J E M P L O I

155 En una serie de tandas que ilustran realizaciones específicas de la presente invención, se polimerizó propileno en un reactor de 1 litro, con agitador, en tandas de 2,5 horas a 54° C. y a 23,1 atmósferas absolutas con 250 gramos de propileno y 1 litro de hidrógeno (equivalente a 0,69 mol por ciento de hidrógeno sobre el propileno) presente en el sistema de reacción. El compuesto de aluminio, el haluro de 160 fósforo y el halógeno fueron mezclados previamente y añadidos luego al complejo de titanio en todas las tandas.

Se obtuvieron los resultados siguientes :



T A B L A 1

10 FEB.

165	Tanda nº	Relación molar (a)			Catali- zador %en peso (b)	Módulo de flexión kg/cm ² x 10 ⁻³ (c)	% en peso soluble en xilenos
		R _n AlX _{3-n}	PX ₃	X ₂			
	1 (d)	4	: 0 : 0	1	0,26	3,5	31,2
170	2	4	: 1 : 0	1	0,32	7,03	15,7
	3	4	: 0 : 1	1	0,36	3,0	35,7
	4	4	: 1 : 1	1	0,42	18,4	1,4
	5	3	: 1 : 0,25	1	0,30	18,0	2,4
	6	4	: 1 : 0	1	0,37	7,52	18,3
175	7	4	: 1 : 1	1	0,47	21,5	2,1

(a) R_nAlX_{3-n} es trietilaluminio en todas las tandas.

PX₃ es tricloruro de fósforo en las tandas 1-5 y tribromuro de fósforo en las tandas 6 y 7.

X₂ es yodo en todas las tandas.

180 (b) Referido al propileno.

(c) ASTM D 790-61.

(d) La duración de la tanda fué de 1,8 horas.

Los datos anteriores muestran que se obtiene un inesperado aumento de módulo y una disminución del contenido soluble en xilenos si se añade la combinación de PX₃ y X₂ a la mezcla de compuestos de Al y de Ti, en comparación con el uso de PX₃ o de X₂ solos con los compuestos de Al y de Ti.

185

E J E M P L O II

Se realizó una serie de tandas que ilustra ulteriormente la invención polimerizando aproximadamente 50 ml (25 gramos) de propileno disueltos en 250 ml (158 gramos) de pentano en tandas de 19 a 69 horas a 50° C. y a 5,4 atmósferas absolutas aproximadamente con 0,35 a 0,38 mol de hidrógeno añadido, referido al propileno. El compuesto de aluminio, el haluro de fósforo y el halógeno fueron mezclados preliminarmente y añadidos lue-

190

195

go al complejo de titanio en todas las tandas.

Se obtuvieron los siguientes resultados :



T A B L A 2

Tanda nº	Relación molar (a)				Catali- zador % en peso (b)	Módulo de flexión kg/cm ² x 10 ⁻³ (c)	% en peso soluble en xilenos
	R _n ALX _{3-n}	PX ₃	X ₂	TiCl ₄ 1/3 AlCl ₃			
200	1	3	: 0 : 0	1	1,13	6,1	25,4
	2	3	: 1 : 0	1	1,40	18,2	2,1
205	3	3	: 0 : 1	1	1,70	4,9	28,8
	4	3	: 1 : 1	1	1,90	20,6	0,3
	5	4	: 0 : 0	1	1,37	5,9	25,1
	6	4	: 1 : 0	1	1,70	15,8	3,8
	7	4	: 0 : 1	1	1,89	5,7	24,0
210	8	4	: 1 : 1	1	2,20	21,5	1,0
	9	3	: 1 : 0,5	1	1,60	21,3	1,4
	10	3	: 1 : 1	1	2,20	20,8	1,2

(a) R_nALX_{3-n} es trietilaluminio en todas las tandas.

215 PX₃ es tricloruro de fósforo en las tandas 1-9 y tribromuro de fósforo en la tanda 10.

X₂ es yodo en las tandas 1-8 y 10 y bromo en la tanda 9.

(b) Referido al propileno.

(c) ASTM D 790-61.

220 Los datos anteriores muestran que se obtiene un inesperado aumento de módulo y una disminución del contenido soluble en xileno cuando se añade la combinación de PX₃ y X₂ a la mezcla de compuestos de Al y Ti, en comparación con el uso de PX₃ o de X₂ solos con los compuestos de Al y de Ti.

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 secun-



230 diario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan, en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La entidad solicitante, se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

235 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita:

240 1). Procedimiento de preparación de un catalizador activo para promover la polimerización de olefinas, caracterizado por comprender la mezcla de:

- 245 a) - Un compuesto organometálico de la fórmula R_nAlX_{3-n} , donde R es hidrógeno, un radical de alquilo, de cicloalquilo o de arilo con 1 a 20 átomos de carbono;
- b) - un compuesto de la fórmula $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$;
- c) - un compuesto de la fórmula PX_3 ; y
- 250 d) - un compuesto o elemento de la fórmula X_2 ; donde X es un halógeno y n es 1, 2 o 3.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la relación molar entre R_nAlX_{3-n} y $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ está comprendida entre 0,5:1 y 10:1 y la relación molar entre PX_3 y $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ y entre

886867



255 X_2 y $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ está comprendida en cada caso entre 0,01:1 y 7,5:1.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por ser $R_n AlX_{3-n}$ trietilaluminio.

260 4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por ser PX_3 tricloruro de fósforo o tribromuro de fósforo.

5). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por ser X_2 cloro, bromo o yodo.

265 6). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de mezclarse primero entre sí $R_n AlX_{3-n}$, PX_3 y X_2 y añadirse luego $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$.

270 7). Procedimiento de polimerización de 1-olefina alifática para la obtención de un polímero sólido, caracterizado por comprender la ejecución de la polimerización en presencia de un catalizador preparado según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 6).

275 8). Procedimiento según la reivindicación 7), caracterizado por contener la olefina de 3 a 7 átomos de carbono por molécula.

9). Procedimiento según las reivindicaciones 7) u 8), caracterizado por ser propileno la olefina.

280 10). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR ACTIVO PARA PROMOVER LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 532.127 de fecha 7 de Marzo de 1.966.

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

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,

335567

10 FEB.



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

MADRID, 10 de Febrero de 1.967.

P. A.
Modesta Polo
P. P.