

353978

Fw 5397



1968

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormalis Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente
en Frankfurt (Main) (Republica Federal Alemana) por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIOLEFINAS"

Memoria Descriptiva

Si, en la polimerización de olefinas por el
procedimiento de baja presión, se emplean catalizado-
res constituidos por una pequeña cantidad de un com-
puesto de titanio y un exceso de un compuesto alumino-
orgánico exento de cloro y se trabaja en presencia de



hidrógeno como regulador de peso molecular, la velocidad de polimerización de la olefina depende de manera decisiva de la clase del organilo de aluminio.

10 El empleo, como componente de catalizador, de compuestos alúminoorgánicos polímeros es en general caro, porque dichos compuestos no son muchas veces fáciles de obtener y de producir, Según la Patente belga nº 601.855, puede obtenerse isoprenilo de aluminio.

15 Por las patentes alemanas 1.052.987 y 1.044.082, así como por los Anales Liebig tomo 629, página 222 (1960), es conocido el procedimiento para obtener productos de adición partiendo de hidrocarburos saturados de aluminio y acetileno, y respectivamente derivados de acetileno, transformando eventualmente y respectivamente tratando térmicamente, 20 los correspondientes compuestos sin saturar con otros hidrocarburos de aluminio, formándose, en una serie de poliadiciones y respectivamente regresiones y transposiciones partiendo de alquenilos de dialquilaluminio, compuestos viscosos de aluminio.

25 Ahora bien, se ha comprobado que tales compuestos de aluminio combinados con compuestos clorados de titanio son extraordinariamente adecuados para la polimerización de olefinas.



30 La presente invención concierne a un procedimien-
to para la polimerización de etileno y de sus mezclas con
hasta un 10% en peso de alfa-olefinas superiores en solu-
ción, en suspensión o en fase gaseosa, a temperaturas de
20° - 250° y preferiblemente de 60° - 130°, a presiones de
0 a 10 atmósferas relativas, y preferiblemente de 2 a 6
35 atmósferas relativas, con un catalizador mixto constituido
por un compuesto trivalente y clorado de titanio en una con-
centración de 0,03 a 0,5mmol por litro de agente de disper-
sión, y respectivamente por 0,5 l. de volumen de reactor,
y un componente aluminorgánico en una concentración de
40 0,01 a 3 mmol de aluminio por litro de agente de dispersión
y respectivamente de volumen de reactor, regulándose con
hidrógeno el peso molecular medio, caracterizado por eje-
cutarse la polimerización con un catalizador mixto cuyo
componente aluminorgánico ha sido obtenido por transfor-
45 mación de acetileno o de derivados de acetileno con hidro-
carburos de aluminio cuyos restos de organilo contienen 1
- 10 átomos de carbono, y preferiblemente 3 - 6 átomos de
carbono.

50 El proceso técnico del procedimiento según la in-
vención consiste en que - partiendo de componentes técnica-
mente muy fáciles de obtener, como los alquilos inferiores
de aluminio, por ejemplo triisobutilo de aluminio, y aceti-



55

lento - pueden, sin una costosa eliminación del catalizador, obtenerse poliolefinas de un campo de peso molecular bajo, adecuado para su ulterior elaboración.

60

Como compuestos aluminooorgánicos, que de manera conocida son obtenidos según la Patente alemana 1.044.082 o los Anales Liebig, tomo 629, página 222, son adecuados, entre otros, los siguientes: productos de transformación de compuestos acetilénicos, por ejemplo acetileno, con hidruros de dialquilaluminio, por ejemplo de hidruro de diisobutilaluminio, así como con trialquilos de aluminio, como por ejemplo triisobutilo de aluminio.

65

Son preferiblemente adecuados, para el procedimiento según la invención, los alquenilo de dialquilaluminio obtenibles con acetileno de la fórmula

$$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ Al - CH = CH - R_1 \\ \diagup \\ R \end{array}$$

70

donde R representa restos de hidrocarburos de 2 a 10 átomos de carbono.

75

Son particularmente eficaces los productos de reacción obtenibles por tratamiento térmico - a temperaturas de 60° - 200° C. y preferiblemente de 140° - 180° C. de dichos productos de transformación del acetileno. En una serie de fases de adición, de transposición y de regresión se forman entonces en una reacción exotérmica, por ejemplo, organilos polímeros de aluminio que, de acuerdo con el procedimiento de la invención, surten un especial efecto como activadores.



80 Este efecto consiste en que, con una adición mínima de hidrógeno durante la polimerización de la olefina, se obtiene un polímero, adecuado para la elaboración por inyección de peso molecular mínimo y de valores n -red de aprox. 1,3 - 2,5 con elevado rendimiento de contacto.

85 La especial indicación de los compuestos de aluminio reivindicados puede verse por la Tabla 1: la homopolimerización del etileno fué ejecutada en condiciones de ensayo rigurosamente comparables, de modo que los valores i_5 permiten deducir los pesos moleculares. Mientras que los trialquilos de aluminio con grupos alquílicos relativamente pequeños, como el triisobutilo de aluminio (a), suministran polímero de elevado peso molecular, en igualdad de condiciones de polimerización el peso molecular baja considerablemente cuando se emplea el isohexenilo de diisobutilaluminio (b) y sus productos de transformación resultantes de un tratamiento 95 térmico (c). Cuando se parte de alquilos de aluminio de más alto peso molecular, el efecto resulta algo menos marcado, porque los trialquilos superiores de aluminio, como por ejemplo el tridecilo de aluminio (g), suministran ya un polímero de peso molecular relativamente bajo con un rendimiento de contacto comparable. 100

Además, son adecuados como activadores aluminooorgánicos los productos de transformación de alquenilos de dialquilaluminio con trialquilos de aluminio o con hidruros



105 de dialquilaluminio. También son activadores adecuados los
alqueñilos de dialquilaluminio obtenibles partiendo de ha-
lógenuros de dialquilaluminio y de acetilidas de metales
ligeros en hidrocarburos inertes, de la fórmula $R_2Al-C \equiv C-R'$,
donde R y R' representan restos de hidrocarburos con 1 - 10
110 y preferiblemente 3 - 6 átomos de carbono, así como sus pro-
ductos de transformación con trialquillos de aluminio y res-
pectivamente hidruros de dialquilaluminio.

La obtención de los compuestos de aluminio, que
no constituye objeto de la presente invención, se verifica
en substancia o, mejor todavía, en dilución con agentes iner-
tes de dispersión. Cantidades mínimas de cupreno, que se han
115 formado, son separadas por filtración antes del uso como ca-
talizador de polimerización. Una pequeña coloración, parcial-
mente presente de los compuestos metalorgánicos en bruto,
especialmente de los de naturaleza polímera, carece de impor-
tancia porque las proporciones de los componentes de alumi-
nio empleadas son mínimas en comparación con la cantidad de
120 polímero obtenida, y además no quedan por completo en el po-
límero en caso de polimerización en solución o suspensión.

Para la polimerización del etileno y respectiva-
125 mente de las mezclas de etileno con hasta un 10% en peso de
las alfa-olefinas superiores, como preferiblemente propileno



o buteno-1, los compuestos de aluminio son empleados según la pureza del agente de dispersión y respectivamente de solución, así como de las olefinas para transformar, en
130 cantidades de 0,01 hasta 3 mmol de aluminio por litro de agentes de dispersión y respectivamente por litro de volumen de reactor. Cuanto mayor es el contenido de impurezas mínimas - como por ejemplo agua, oxígeno o CO₂ - tanto mayor debe ser la cantidad de compuesto de aluminio empleada
135 que, sin embargo, no supera en ningún caso la cantidad que conduce a un contenido de cenizas de más de 300 ppm. Eventualmente, hay que ejecutar una purificación por procedimientos conocidos de las olefinas y del agente de dispersión y respectivamente de solución. Como agentes de dispersión y
140 de solución sirven los hidrocarburos inertes corrientes para las polimerizaciones de Ziegler.

Como compuesto de titanio, se emplean compuestos de titanio clorados trivalentes, como triclорuro de titanio o alcóxicloruro de titanio, obtenidos por reducción de tetracloruro de titanio o de cloroalquioxititanato de la fórmula $Ti(OR)_{4-n}Cl_n$, donde $n = 1 - 4$ y R representa restos de hidrocarburos con 2 - 8 átomos de carbono, mediante compuestos aluminorgánicos, como, por ejemplo, el sesquicloruro de alquilaluminio, el monocloruro de dialquilaluminio, trial-



150 quilos de aluminio o polímeros de aluminio, como por ejemplo isoprenilo de aluminio. Para la reducción de los compuestos 4-valentes de titanio son también adecuados, ante todo, los compuestos resultantes de organilos de aluminio y compuestos de acetileno como por ejemplo el isohexenilo de diisobutilaluminio sometido a tratamiento térmico a 150° C. La reducción del compuesto de titanio tetravalente se verifica a temperaturas de -60° C. hasta + 70° C, y preferiblemente de -30° hasta 0° C. encontrándose la relación molar entre el compuesto de aluminio y el compuesto de titanio entre 0,3 y 1,5. Eventualmente, se verifica un tratamiento térmico sucesivo del producto de la reacción a 60° - 150°. Casi como eventualmente también un lavado con un agente inerte de dispersión. Un lavado es recomendable en el caso de la reducción con organilos clorados de aluminio, el mismo es omitido por el contrario, preferiblemente, en la reducción con compuestos de aluminio exentos de cloro. En este último caso, el contacto de $TiCl_3$ contiene cloruro de aluminio. Según la cantidad de hidrógeno en la fase gaseosa que provoca la regulación del peso molecular, y según el grado de contaminación de los componentes de la polimerización, la concentración del compuesto de titanio está comprendida entre 0,03 y 0,5 mmol por litro de agente de dispersión, y respectivamente por 0,5 l. de volumen de reactor.

155

160

165

170



175 La polimerización se verifica a presiones comprendidas entre 0 y 20 atmósferas relativas, y preferiblemente de 2 a 10 atmósferas relativas obteniéndose en cada caso rendimientos de contacto de cuando menos 1 kg. de polímero por 1 mmol de $TiCl_3$. El tratamiento ulterior de los polímeros se verifica previo enfriamiento y respectivamente precipitación (en el caso de una polimerización en solución) por simple filtración y secado. El contenido de cenizas y la corrosión de los polímeros son tan pequeños que no se hacen notar en la ulterior elaboración. No se comprueba cambio alguno de color de los productos.

180

Ejemplos:

185 1. Obtención y tratamiento térmico de isohexenilo de diisobutilaluminio:

En un matraz de tres cuellos de 1 l. provisto de agitador, de tubo de entrada de gas y de refrigerador de reflujo de hielo seco, se cargan 198 g (= 1 mol) de triisobutilo de aluminio, diluidos con 790 ml de una fracción de aceite Diesel de campo de ebullición 150 - 160° C. Agitando vigorosamente, se introduce a 35° C. acetileno purificado con organilo de aluminio en una cantidad tal que, prácticamente, no se escapa a través del refrigerador de hielo seco gas residual alguno. En el refrigerador de hielo seco, se conden-

190

195



sa en pequeña medida isobutileno. Mediante un pequeño enfria-
miento, se mantiene la reacción durante 9 horas a 35° C.
después de lo cual están absorbidos 25 g de acetileno (96%
de la transformación). Se separa por filtración la solución
200 de color amarillo claro del poco cupreno que se ha formado
y, antes del empleo como activador de polimerización, se
expele haciendo pasar nitrógeno, el acetileno todavía di-
suelto y que no ha reaccionado. Para el tratamiento térmico,
se calienta durante 2 horas, con reflujo, a 150° C. la solu-
205 ción de isohexenilo de diisobutilaluminio. A través del re-
frigerador de reflujo, que trabaja intensamente, se escapan
60 g de destilado (constituido principalmente por isobuti-
leno), que se condensan en una trampa de frío a - 78° C.

2. Obtención del catalizador de titanio:

210 a) Con isohexenilo de diisobutilaluminio calen-
tado: A una solución de 110 ml de tetracloruro de titanio
1) mol) en 250 ml de una fracción de aceite Diesel de un cam-
po de ebullición comprendido entre 150 - 160° C. se añaden
a gotas, agitando y enfriando, en una hora, a 0° C. 333 ml
215 de la solución al 25% en peso (0,333 mol de isohexenilo de
diisobutilaluminio calentado a 150°) (variante 1). Se sigue
agitando otras 2 horas a 0° C. así como 2 horas a tempera-
tura ambiente y se titula la suspensión de catalizador ob-
tenida con solución de sulfato cérico n/10; 1 ml $\hat{=}$ 0,955 mmol.



220 b) Con isoprenilo de aluminio: la transformación
se verifica análogamente a a); a una solución de 76 g de iso-
prenilo de aluminio (0,42 mol de aluminio), en 510 g de acei-
te Diesel, se añaden a gotas agitando y enfriando, en 1 hora,
a 0° C. 110 ml de tetracloruro de titanio (1 mol). Se agita
225 durante 2 horas a 0° C. y 2 horas a temperatura ambiente.

3. Polimerización de etileno

a) Empleando como activador isohexenilo de diisobu-
tilaluminio calentado

En un autoclave con agitador de 150 l se cargan
230 100 l de aceite Diesel de un campo de ebullición compendi-
do entre 130° y 170°. El aire disuelto es expelido mediante
lavado con nitrógeno puro, se calienta a 85° C., se satura
el agente de dispersión con etileno y se alimenta hidrógeno
en una cantidad tal que su contenido en la fase gaseosa es
235 del 75% en volumen. Se verifica la adición de 200 mmol de la
solución de isohexenilo de diisobutilo-aluminio, calentada
durante 2 horas a 150° (variante 1), y de 30 mmol del cata-
lizador de titanio obtenido según 2 h). Luego, se alimentan
durante 7 horas 5 kg/horas de etileno y de hidrógeno, corres-
240 pondiente al 70% en volumen en la fase gaseosa, a una tempe-
ratura interior de 85° y con una buena agitación. La presión
del recipiente sube en el transcurso de la polimerización de



245 3 a 7 atmósferas relativas. Previo enfriamiento, filtración y secado, se obtienen 35 kgs. de polietileno (correspondientes a 1,16 kgs/l mmol de $TiCl_3$ de un valor $\eta_{red} = 1,5$ medido en solución de decahidronaftalina al 0,1%). El polvo tiene un peso aparente de 480 g/l y una densidad de 0,964 g/cm³. En la elaboración térmica ulterior, por ejemplo por inyección, el polímero incoloro no revela ningún cambio propio de color ni corrosión alguna de las máquinas elaboradoras.

250

b) Con triisobutilo de aluminio como activador:

255

Se ejecuta el ensayo como en 3 a), con la diferencia de que, como compuesto alúminoorgánico, se emplean 200 mmol de triisobutilo de aluminio. Con un 75% en volumen de H_2 en la fase gaseosa, se alcanza una presión de 7 atmósferas relativas ya después de 1,5 horas. A una presión máxima de 7 atmósferas relativas, se puede entonces seguir polimerizando otras 2 horas, bajandose progresivamente la introducción del gas que entró al principio en una cantidad de 5 kg/horas. Después de un total de 3,5 horas, la polimerización cesa. Previo enfriamiento, filtración y secado, se obtiene 13 kgs. de polímero de un peso aparente de 450 g/l. El valor η_{red} es de 1,9 (medido en decahidronaftalina al 0,1%). El rendimiento de contacto es, por tanto, solamente de 0,43 kg/l mmol de $TiCl_3$, con un peso molecular algo más elevado.

260

265



Y. 1968

4. Producto de transformación de hidruro de diisobutilaluminio con etileno

270 En un matraz de tres cuellos de 500 ml. provisto de tubo de entrada de gas, termómetro, agitador y superposición de nitrógeno, se cargan 142 g de hidruro de diisobutilaluminio (= 1 mol). Agitando vigorosamente, se introducen a 65° C. en el espacio de 13 horas, 21,2 g de acetileno (0,82 mol). Se disuelve en 250 ml de aceite Diesel el producto siruposo de la reacción y, para la eliminación del acetileno
275 aún libre, se lava con nitrógeno. Se ejecuta el tratamiento térmico mediante un calentamiento de 2 horas, con reflujo, a 150° C.

5. Obtención de isoootenilo de diisohexilaluminio:

280 En un matraz de tres cuellos de 500 ml. provisto de tubo de alimentación de gas, termómetro, agitador y refrigerador de reflujo de hielo seco, se cargan 142 g (=0,5 mol) de tri-2-metilpentilo de aluminio. En 12 horas, se alimentan agitando 13,2 g de acetileno a 45° C. Antes del empleo como activador de polimerización, se elimina el acetileno
285 disuelto por lavado con nitrógeno. Para el tratamiento térmico, se calienta el producto de la reacción durante 2 horas a 180° C. En una trampa de frío se obtienen 21,2 g de destilado, constituido principalmente por 2-metilpenteno-1.



17

6. Obtención de dodecenilo de didecilaaluminio

290

La transformación de 112,5 g (0,25 mol) de tridecilo de aluminio con 6,2 g de acetileno requiere 14 horas de tiempo de reacción a 60^o C. El tratamiento térmico se verifica mediante un calentamiento de 3 horas a 190^o C.

7. Polimerización de etileno según la Tabla 1

295

En un autoclave con agitador de 2 l. se lava con nitrógeno 1 l. de aceite Diesel (campo de ebullición 150^o - 160^o C.) para la eliminación del aire disuelto. El agente de dispersión es calentado a 85^o C. Se verifica la adición de 2 mmol (referidas al aluminio) del compuesto alúminoorgánico a) a m) así como de 0,5 mmol de catalizador de titanio del ensayo 2 b). Después de eliminar el nitrógeno mediante hidrógeno, se introduce a presión hidrógeno hasta una presión total de 3 atmósferas relativas. Luego, con una constante alimentación de etileno y a una presión total de 6 atmósferas relativas, se polimeriza durante 2-2,5 horas a 85^o C. Se filtra y se seca el polímero formado. La determinación del índice de fusión i_5 se verifica según ASTM D 1238 - 62 T.

300

305

8. Obtención de pentimilo de diisobutilaluminio

310

A una suspensión de 74,7 g de pentina sódica (0,83 mol) en 500 ml de hexano absoluto se añade a gotas con superposición de nitrógeno una solución de 161 ml (0,83 mol)



315 de monocloruro de diisobutilaluminio en 100 ml de hexano absoluto, agitando a 55° C. en 45 minutos. Se sigue agitando durante otra hora a 60° C. y se separa por centrifugación el precipitado de cloruro sódico con superposición de nitrógeno. Se separa por destilación en el vacío el hexano y se emplea como activador de polimerización el residuo, libre de cloro, de pentinilo de diisobutilaluminio obtenido.

9. Polimerización de etileno en las condiciones del ensayo 7.

320

a) Con triisobutilo de aluminio, se obtienen en 2 horas 140 g de polímero. $i_5 = 0,8$; peso aparente = 270 g/l.

b) Con pentinilo de diisobutilaluminio, se obtienen en 2 horas 290 g de polietileno de $i_5 = 10$. Peso aparente = 270 g/l.

325 Tabla 1: Polimerización de etileno según el ensayo 7

325 Variante nº	Compuesto de aluminio	Rendimiento g	g/10 ⁵ min.	Peso aparente	Tiempo de polimerización (horas)
330	a Trisobutilo de aluminio	175	0,9	300	2,5
	b Isohexenilo de diisobutilaluminio (variante 1)	200	14	350	2,0
	c " calentado	250	20	370	2,0
335	d Tri-2-metilpentilo de aluminio	180	1	250	2,0
	e Isooctenilo de diisohexilaluminio (variante 5)	180	7	320	2,0
	f " calentado	270	7	380	2,0
340	g Tridecilo de aluminio	210	5	330	2,0
	h Dodecenilo de didecilaluminio (variante 6)	230	7	340	2,0
	i " calentado	280	20	360	2,0
345	k Hidruro de diisobutilaluminio	50	0,8	280	2,0
	l Producto de transformación de hidruro de diisobutilaluminio con acetileno	220	8,3	400	2,5
	m " calentado	225	24	360	2,5

17





350 Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 20 Mayo de 1967 con el número F 52 468 IVd/39 c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S

=====

355 1).- Procedimiento para la polimerización de etileno así como de sus mezclas con hasta un 10% en peso de alfa-olefinas superiores en solución, suspensión o en fase gaseosa, a temperaturas de 20º - 250º, y preferiblemente de 60º a 130º, a presiones de 0 a 10 atmósferas relativas, y preferiblemente de 2 a 6 atmósferas relativas, con un catalizador mixto constituido por un compuesto clorado de titanio trivalente en una concentración de 0,03 a 0,5 mmol por litro de agente de dispersión, y respectivamente por 0,5 l. de volumen de reactor, y un componente alúminoorgánico en 360 una concentración de 0,01 a 3 mmol de aluminio por litro de agente de dispersión y respectivamente de volumen de reactor, con regulación mediante hidrógeno del peso molecular 365 medio, caracterizado por ejecutarse la polimerización con un catalizador mixto cuyo componente alúminoorgánico ha sido obtenido por transformación de acetileno o de derivados de acetileno con hidrocarburos de aluminio cuyos restos de



370

organilo contienen 1 - 10 átomos de carbono, y preferiblemente 3 - 6 átomos de carbono.

375

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse la polimerización con un catalizador mixto cuyo componente alúminoorgánico ha sido obtenido por transformación de acetileno o de derivados de acetileno con hidrocarburos de aluminio y por sucesiva tratamiento térmico de los productos de la reacción a temperaturas de 60° - 200° C. y preferiblemente de 140 - 180° C.

380

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ejecutarse la polimerización con un catalizador mixto cuyo componente alúminoorgánico está constituido por alquenilos de dialquilaluminio de la fórmula $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ Al \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$ CH = CH - R, representando R restos de hidrocarburos con 2 - 10 átomos de carbono.

385

4).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIOLEFINAS"

Esta Memoria consta de 18 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 17 de Mayo de 1968