

36372

SECCION TECNICA
ASOCIACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>



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

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE  $\alpha$ -OLEFINAS"

Memoria descriptiva

Es sabido que las  $\alpha$ -olefinas y diolefinas, en especial el etileno, propileno y buteno-1, así como el butadieno e isopreno, pueden, con ayuda de catalizadores a base de compuestos de los elementos de los subgrupos IV a VIII del Sistema Periódico y de compuestos de acción reductora o alcoholizantes de los grupos principales I a III, ser polimerizadas a presiones y temperaturas relativamente bajas, para obtener poliolefinas de elevado peso molecular. En especial se han acreditado para estas polimerizaciones a baja presión mezclas de contacto a base de tetracloruro de titanio o subhalogenuros

5

10



de titanio, con compuestos orgánicos del aluminio. Los catalizadores empleados en estos procedimientos de polimerización a baja presión son denominados catalizadores Ziegler, y han sido descritos, por ejemplo, en la patente belga nº 533.962.

15           En la polimerización del propileno y de las  $\alpha$ -olefinas más elevadas con los contactos mencionados anteriormente, se obtienen además de polimerizados bien cristalizados, que son insolubles o difícilmente solubles en los hidrocarburos empleados como dispersantes, en las condiciones de la polimeri-

20           zación, también polimerizados amorfos, fácilmente solubles, así como aceites. Conforme a Natta, los polímeros bien cristalizados están ordenados estéricamente y se denominan "isotácticos", mientras que los polimerizados solubles están desordenados estéricamente y se designan como "atácticos".

25           Para el sector de los materiales sintéticos, es de interés especialmente el polipropileno isotáctico, ampliamente cristalino. La producción de poli- $\alpha$ -olefinas isotácticas o amorfas, se gobierna mediante el sistema catalizador. Para un procedimiento aprovechable económicamente, se precisan

30           sistemas catalizadores de acción selectiva, que hagan que se produzcan exclusiva o casi exclusivamente los polímeros deseados. Un sistema catalizador de acción selectiva para la obtención de poli- $\alpha$ -olefinas isotácticas, en especial de polipropileno, se obtiene, por ejemplo, conforme a Natta, a partir

35           de  $TiCl_3$  y trietilo de aluminio, si el  $TiCl_3$  se prepara a



temperaturas elevadas a partir de  $TiCl_4$  y  $H_2$ . (Natta y colab\_ radores, Gazz.Chim. Ital. 87, fasciculo V, 528, 549 570 (1957)7.

40 En la reduccion de  $TiCl_4$  con  $H_2$  a temperaturas elevadas, que únicamente es realizable difícilmente, se obtiene un  $TiCl_3$  de cristales bastos. Este tiene que ser triturado a continuación mediante un proceso de molturación, no pudiendo evitarse la aparición de un indeseable  $TiCl_3$  de cristales muy finos. Lo mismo ocurre en la obtención de  $TiCl_3$  a partir de  $TiCl_4$  y Al a temperaturas elevadas. Además, con el  $TiCl_3$  obtenido por la  
45 reducción de  $TiCl_4$  mediante  $H_2$ , no se obtiene, en combinación con trietilo de aluminio, nada más que una velocidad de polimerización relativamente pequeña, aparte de que producen indeseables tiempos de iniciación.

50 Si para la obtención de  $TiCl_3$  se utiliza el procedimiento técnicamente más sencillo de la reacción de  $TiCl_4$  con compues tos orgánicos de aluminio, entonces se obtienen con ello normalmente catalizadores que, en la polimerización de olefinas, únicamente tienen una pequeña actividad selectiva. (Compárese Natta, la misma bibliografía de más arriba).

55 Por la patente británica nº 895.595 ha sido dado a conocer un procedimiento, por el que la selectividad de tales con tactos se eleva considerablemente por el hecho de que el pro ducto de la reacción entre el  $TiCl_4$  y compuestos orgánicos de aluminio es sometido a un tratamiento térmico a 40 a 150º C  
60 y, eventualmente, se lava varias veces con un disolvente iner te, después de dicho tratamiento. Este contacto lavado y malca-



bilizado se activa entonces, en la polimerización de las olefinas, con dietilaluminomonocloruro recién obtenido.

65 La clase del componente activador desempeña un papel decisivo en el curso de la polimerización. Con etilaluminosquicloruro, una mezcla equimolar de dietilaluminomonocloruro y monoetilaluminodichloruro, se consiguen únicamente velocidades de polimerización muy pequeñas. La causa de ello es evidentemente la presencia del monoetilaluminodichloruro, que  
70 inhibe el curso de la polimerización. Una actividad ya aumentada del catalizador, se observa en la activación de la polimerización con dietilaluminomonocloruro. También se obtienen con el empleo de este compuesto polimerizados casi exclusivamente isotácticos. Los contactos obtenidos conforme a la  
75 patente citada son, en combinación con dietilaluminomonocloruro, más activos que las combinaciones de catalizadores indicadas por Natta, a base de  $TiCl_3$  obtenido por vía inorgánica, y de trietilo de aluminio. Velocidades de reacción todavía más altas se consiguen en la activación del  $TiCl_3$  obtenido  
80 conforme a la solicitud de patente alemana citada accesible a la inspección pública (DAS), con trietilo de aluminio. Tal contacto, no obstante, adolece del inconveniente decisivo de que su selectividad respecto a la formación de productos insolubles desciende notablemente

85 En numerosas patentes se describen procedimientos, por



los que se pretende mejorar, por medio de adiciones, la estereoespecificidad de la polimerización de  $\alpha$ -olefinas catalizadas por medio de  $TiCl_3$  y trialcoholos de aluminio, por ejemplo, mediante la adición de :

- 90           Acidos carboxilicos (patente britanica n<sup>o</sup> 907.386, patente belga n<sup>o</sup> 662.742)
- Amidas de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos tiocarboxilicos (patente belga n<sup>o</sup> 608.463, patente estadounidense n<sup>o</sup> 3.205.208),
- 95           Aminas terciarias (patente estadounidense n<sup>o</sup> 3.050.471, patente australiana n<sup>o</sup> 247.451)
- Piridina- $H_2O$  (patente estadounidense n<sup>o</sup> 3.189.591),
- Aminas polivalentes (patente belga n<sup>o</sup> 626.253),
- Aminoalcoholes (patente británica n<sup>o</sup> 971.248).
- 100          Hidrocarburos aromáticos policíclicos, tales como indeno, naftalina, antraceno (patentes estadounidenses n<sup>o</sup> 2.914.515 y 3.278.511),
- Alcaliciclopentadienilo (patente estadounidense número 3.334.079)
- 105          Hidruro de litio (DAS n<sup>o</sup> 1.240.668)
- Acetona (DAS n<sup>o</sup> 1.093.175),
- Tiocresol, sal de alcanolamina (Patente británica n<sup>o</sup> 992.537)
- 110          Eteres polivalentes, aminoéteres y aminocetonas (DAS n<sup>o</sup> 1.214.401).



115 Las adiciones propuestas hasta ahora, adolecen del inconveniente de que el sistema catalizador  $TiCl_3$ -trialcoholo de aluminio, o bien presenta una actividad reducida, o bien disminuye fuertemente la estereoespecificidad en una actividad mas alta. Otro inconveniente de los sistemas propuestos radica en la mala reproducibilidad respecto a la proporción entre las partes isotácticas y las atácticas.

120 En especial no son apropiados los sistemas de contactos propuestos, para una polimerización con cantidades pequeñas de catalizador.

Es deseable un sistema catalizador, consistente en un compuesto de metal pesado y un compuesto organometálico exento de halógeno, que proporciona una alta estereoespecificidad en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas, presentando al mismo tiempo una actividad muy elevada; en efecto, el compuesto de metal pesado puede entonces ser empleado en una concentración baja, no precisándose un tratamiento ulterior.

125

Los sistemas hasta ahora satisfacen estas exigencias tan sólo de manera incompleta.

130 Ha sido descubierto ahora un procedimiento para la polimerización de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $CH_2=CHR$ , en la que R significa una cadena alifática de hidrocarburos con 1 a 8 átomos de carbono, sin sustituir o sustituida por radicales alcoholo o arilo, con preferencia propileno, buteno-(1), penteno-(1), 3-metilbuteno-(1), 4-metil

135



140 penteno-(1), y de mezclas de tales  $\alpha$ -olefinas entre sí y/o con etileno, ascendiendo el contenido de una de las  $\alpha$ -olefinas en la mezcla a por lo menos 95% en peso, así como para la polimerización bloqueada de dichas  $\alpha$ -olefinas y/o con etileno, en suspensión o en la fase gaseosa, empleando para ello catalizadores mixtos consistentes en un compuesto organico como estereoregulador, un compuesto de metales pesados de los subgrupos IV a VI del Sistema Periódico, que se encuentre en un escalón de valencia inferior al más alto, y un compuesto

145 organometálico de los metales de los grupos principales I a III del Sistema Periódico, a temperaturas de 20 a 120° C, con preferencia a 40 a 80° C, a presiones inferiores a 50 atmósferas manométricas, preferentemente inferiores a 25 atmósferas manométricas, eventualmente regulando el peso molecular por medio de hidrogeno, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo con un catalizador mixto consistente en:

150

- a) Cicloheptatrieno-(1,3,5) o sus derivados sustituidos una o varias veces por alconilo, arilo o alcoxi, con

155

- teniendo el radical alconilo o alcoxi 1 a 4 átomos de carbono, o bien en mezclas de los derivados entre sí o con el cuerpo básico (componente A);
- b) un compuesto halogenado de metales pesados de los subgrupos IV a VI del Sistema Periodico, presente

160

- en un escalon de valencia inferior al mas alto (componente B); .



c) y un compuesto organometalico exento de halogeno, a base de los grupos principales I a III del Sistema Periodico (componente C).

165 Resultó sorprendente e imprevisible para el profesional, el que mediante la adición de los compuestos cíclicos, no aromáticos y conjugados, empleados conforme al invento, tal como el cicloheptatrieno-(1,3,5), a la mezcla a base de los componentes B y C, resulte posible aumentar en forma re-  
170 producible la estereoespecificidad del contacto, al mismo tiempo que se le dota de una gran actividad.

Para el procedimiento de acuerdo con el invento son apropiados también, en calidad de componente A del catalizador mixto, los derivados del cicloheptatrieno sustituidos  
175 una o varias veces por alcoholilo, arilo o alcoxi, debiendo el radical alcoholilo o alcoxi contener 1 a 4 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el metilcicloheptatrieno, el dimetilcicloheptatrieno o el metoxicicloheptatrieno.

El componente A del catalizador mixto puede, antes de  
180 ser agregado a la preparacion a polimerizar, ser mezclado con los componentes B ó C del catalizador mixto, o bien con sus mezclas dispersas o disueltas en un disolvente inerte, a temperaturas de 0°C a 150°C, preferentemente de 20 a 150°C. Es ventajoso a este particular, hacer que los componentes B  
185 ó C reaccionen con el componente A durante 5 a 60 minutos, a temperaturas de 20 a 150°C bajo atmósfera de nitrógeno, o

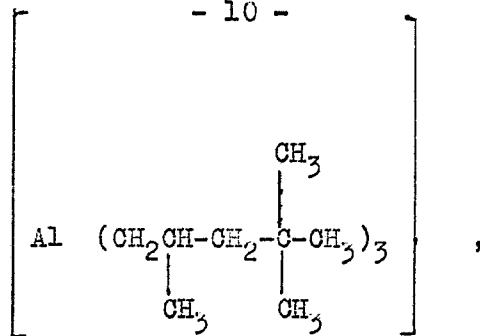


preferentemente en presencia de etileno ó de una  $\alpha$ -olefina.

190 Ahora bien, el componente A del catalizador mixto puede también convenientemente ser agregado en pequeñas porciones directamente durante la polimerización, bien sea por sí sólo, o bien en combinación de los componentes B y/o C.

195 Conforme al invento, la proporción molar entre el componente C y el componente A debe ser de 0,05 a 20, preferentemente de 0,1 a 10. Especialmente ventajosa es una proporción molar entre el componente C y el componente A comprendida en la gama de 0,5 a 3. La elección de la proporción molar depende de la clase de los componentes C y B, así como del monómero que se trata de polimerizar.

200 Para el procedimiento conforme al invento se emplean, como componente C del catalizador mixto, compuestos organometálicos exentos de halogeno de los metales de los grupos principales I a III del Sistema Periodico, tales como butil-  
X litio, amilsodio, dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dietilcinc, tetraalcohilo de alcali y aluminio y, preferentemente, tri-  
205 cohilos de aluminio de la fórmula general  $Al(R)_3$ , en la que R significa radicales hidrocarburos iguales o distintos con 1 a 40 átomos de carbono. Especialmente ventajosos son tri-  
210 cohilos de aluminio de la fórmula citada, con radicales hidrocarburos con 2 a 12 átomos de carbono, tales como el trietilo de aluminio, el tripropilo de aluminio, el triisobutilo de aluminio, el tridiisobutilo de aluminio.



215 el trihexilo de aluminio, el tridodecilo de aluminio, así como los productos de la reacción entre trialcoholo de aluminio o hidruros de alquil aluminio y diolefinas que contengan 4 a 20 átomos de carbono, tal como el isoprenilo de aluminio.

220 Los compuestos indicados influyen en la actividad y en la estereoespecificidad de manera distinta. Han demostrado ser ventajosas también mezclas de, por ejemplo, isoprenilo de aluminio y triisobutilo de aluminio.

225 Como componente C pueden ser utilizados también hidruros de alquil aluminio, tales como el hidruro de dietil aluminio o el hidruro de diisobutilaluminio.

230 El componente B del catalizador mixto del procedimiento conforme al invento consiste en un compuesto de metales pesados con contenido de halógeno, en especial con contenido de cloro, a base de los metales de los subgrupos IV a VI del Sistema Periódico, que se halle presente en un escalón de valencia inferior al más alto, tales como por ejemplo,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ . Ventajoso es el empleo de catalizadores con contenido de tricloruro de titanio, especialmente los obtenidos mediante la reducción de tetracloruro de titanio con  
235 aluminio (contacto Stauffer) o con compuestos orgánicos -



de aluminio, tales como el monocloruro de dietilaluminio, el sesquicloruro de etil aluminio o el isoprenilo de aluminio. Especialmente ventajoso como componente B del catalizador mixto, ha demostrado ser el tricloruro de titanio obtenido y tratado ulteriormente conforme a las patentes británicas nº 895.595 ó 960.232, respectivamente.

La proporción molar del componente C del catalizador mixto con respecto al componente B del mismo oscila, en el procedimiento conforme al invento, entre 0,5 a 100, ventajosamente entre 1 y 10.

El sistema catalizador conforme al invento, consistente en 3 componentes, es apropiado para la polimerización de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en la que R significa una cadena de hidrocarburos sin sustituir o sustituida por radicales alcohilo o arilo, con 1 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, buteno-(1), penteno-(1), 3-metilbuteno-(1), 4-metilpenteno-(1), 3-metilpenteno-(1), hexeno-(1), hepteno-(1), 3-etilpenteno-(1), octeno-(1), 4,6-dimetilhepteno-(1), deceno-(1), y de mezclas de estas  $\alpha$ -olefinas entre sí y/o con etileno, ascendiendo el contenido de una de las  $\alpha$ -olefinas en la mezcla a por lo menos 95% en peso. Especialmente apropiado es el procedimiento conforme al invento para la polimerización bloqueada de estas  $\alpha$ -olefinas y/o con etileno, preferentemente para la obtención de copolimerizados bloqueados o segmentarios a base de propileno y etileno, siendo el



265 contenido de unidades de polietileno inferior a 50% en peso, ventajosamente inferior a 25% en peso. Estos copolimerizados bloqueados se caracterizan por su gran dureza y una excelente resistencia contra golpes a temperaturas inferiores a 0°C.

270 Por el procedimiento conforme al invento es posible asimismo obtener poli- $\alpha$ -olefinas con un peso molecular muy alto, por ejemplo, poli propileno cristalino con una parte soluble en heptano hirviendo, de menos de 10% en peso, y una viscosidad específica reducida, medida en una solución al 0,1% de decahidronaftalina a 135°C, de 20 a 50 dl/g, con preferencia de 25 a 40 dl/g.

275 A la gama de 25 a 40 dl/g le corresponde a este particular una gama de termino medio de viscosidad de un peso molecular de  $2,5 \times 10^6$  a  $3,4 \times 10^6$ . Estos valores resultan de la aplicación de la ecuación  $[\eta] = 1,1 \times 10^{-4} \times M^{0,8}$  [dl/g], indicada por J.B.Kinsinger y R.M.Hughes (J.Phys.Chem. 63 (1959) 2002), y aplicando la relación de Schulz-Blaschke

280

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{espec.}}}{c (1 + k \eta_{\text{espec.}})}, \quad \text{con } R = 0,29$$

285 Asimismo es obtenible por el procedimiento conforme al invento también un polibuteno-(1) de peso molecular muy alto, con una viscosidad intrínseca de 2,3 a 6,9 medida en decahidronaftalina a 115°C; ello corresponde, de acuerdo con la



fórmula indicada en J.Appl.Polym.Sci. 7, (1963), 67, a un término medio de viscosidad del peso molecular de  $1 \times 10^6$  a  $4 \times 10^6$ . El polibuteno puede ser tratado bien, a pesar del elevado peso molecular.

290

Los cuerpos con forma fabricados por procedimientos conocidos de moldeo a partir de polipropileno cristalino de peso molecular muy alto obtenido conforme al invento, se caracterizan por una tenacidad muy alta, y pueden ser empleados para la fabricación de piezas de aparatos muy resistentes a la corrosión.

295

La homopolimerización, copolimerización y polimerización bloqueada, pueden llevarse a cabo en suspensión o en la fase gaseosa, de manera discontinua o continua. En la polimerización en suspensión se emplea un disolvente inerte, tal como una fracción de petróleo pobre en olefinas, con una gama de ebullición de 60 a 250°C, que debe ser liberada cuidadosamente del oxígeno, de compuestos de azufre y de la humedad, así como hidrocarburos saturados, alifáticos y cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, así como aromáticos, como benzol, toluol y xilol, en calidad de dispersante. La polimerización en suspensión puede llevarse a cabo también de manera ventajosa, empleando la  $\alpha$ -olefina a polimerizar, como dispersante.

300

305

310

Las temperaturas y presiones de la polimerización pueden



315 ser variadas ampliamente. Como convenientes han demostrado ser temperaturas de 20 a 120°C. Preferentemente se emplean temperaturas de 40 a 80°C. Las presiones deben ser convenientemente inferiores a 50 atmósferas manométricas con preferencia inferiores a 25 atmósferas manométricas.

El peso molecular puede ser rebajado de la manera conocida, por medio de reguladores del peso molecular, preferentemente hidrógeno.

320 Las cantidades de los dos componentes C y B del catalizador mixto empleadas para la puesta en práctica del procedimiento de polimerización conforme al invento, dependen del monómero a polimerizar, de la clase de los componentes C ó B, y asimismo de si la polimerización se lleva a cabo en suspensión sin presión o bajo presión, o bien en la fase gaseosa.

325 Por lo general asciende la cantidad del componente B del catalizador mixto a menos de 10 milimoles por litro de dispersante en el procedimiento de suspensión, preferentemente a 0,1 a 5 milimoles por litro de dispersante. En las polimerizaciones en la fase gaseosa se precisa menos de 1 milimol por  
330 litro de volumen del reactor, con preferencia 0,05 a 0,5 milimoles.

335 Por el procedimiento de acuerdo con el invento se pueden obtener rendimientos de polimerizado de más de 500 g por 1 X milimol del componente B del catalizador mixto, de modo que el tratamiento ulterior usual para la eliminación de restos



de catalizador contenidos en el polimerizado, que es necesario para evitar cambios de color y corrosiones en el tratamiento, o bien puede ser llevado a cabo de manera simplificada, por ejemplo, mediante el empleo de una pequeña cantidad de alcohol, o bien puede suprimirse totalmente. Con el empleo de  $TiCl_3$  como componente B del catalizador se pueden obtener, por ejemplo, rendimientos de polimerización de más de 1.000 g por l milimol de  $TiCl_3$ . El contenido de titanio en el polimerizado es entonces de menos de 50 ppm, y los contenidos de cenizas son tan pequeños (menores de 0,05% en peso), que el tratamiento ulterior puede llevarse a cabo sin la eliminación del catalizador.

El gran progreso técnico del procedimiento conforme al invento estriba, sobre todo, en que a pesar de un compuesto organometálico exento de halógeno, en calidad de activador, se puede, mediante la adición del componente A del catalizador mixto en calidad de estereoregulador, gobernar la polimerización de  $\alpha$ -olefinas estereoespecíficamente en tal modo, que la proporción de  $\alpha$ -olefinas cristalinas insolubles obtenida en la polimerización, es mayor que 80%, preferentemente mayor que 90%. A este particular la parte soluble resultante en la polimerización en suspensión, se determina mediante la evaporación del dispersante filtrado hasta llegar a la desecación, y extracción del residuo de la filtración con heptano hirviente. En la polimerización en la fase



gaseosa, la parte soluble resulta mediante la extracción durante 24 horas del polimerizado obtenido, con heptano hirviente.

365 Otro progreso técnico del procedimiento conforme al invento estriba en que, debido al sistema catalizador pobre en halógeno, consistente en los componentes A, B y C del catalizador mixto, se reducen a un mínimo, en el aislamiento y la purificación de la poli- $\alpha$ -olefina, los daños producidos por corrosión en los aparatos de tratamiento ulterior, tales como  
370 filtros y secadores.

Finalmente, y tal como ya se ha mencionado, se obtiene mediante el empleo de un sistema catalizador pobre en halógeno un rendimiento tan alto en poli- $\alpha$ -olefina cristalina por cada milimol del componente B del catalizador mixto, que se puede renunciar a la costosa eliminación usual del catalizador. Esto es otra ventaja decisiva del procedimiento conforme al invento.  
375

Los ejemplos siguientes servirán para explicar más detalladamente el procedimiento de acuerdo con el invento, sin por ello limitarlo a ellos.  
380

× Ejemplos 1a - 10a:

✓ a) Obtención del catalizador con contenido de  $TiCl_3$  (componente B)

En un recipiente agitador de 1 l. de capacidad, y bajo exclusión de aire y de humedad, se vierten 109 ml de una  
385



fracción de bencina de un punto de ebullición de 145 - 162°C, y 55 ml (500 mM) de tetracloruro de titanio. Agitando (250 revoluciones por minuto), y a 0°C, se agrega a gotas en el transcurso de 8 horas una solución de 120,5 g de sesquicloruro de etilaluminio en 362 g de la fracción de bencina. Mediante refrigeración, se mantiene la temperatura a 0°C. Se deposita con ello un fino precipitado de color pardo rojizo. Para la reacción ulterior se mantiene la preparación, agitando lentamente, durante 2 horas a 0°C, y se sigue agitando durante otras 10 horas a temperatura ambiente. Después, y mientras se agita, se calienta la suspensión durante 4 horas a 95°C. Después de dejar enfriar, y a efectos de extraer mediante lavado el  $TiCl_3$  precipitado, se decanta la lejía madre flotante, y se lava dos veces con 200 ml de la fracción de bencina cada vez, manteniéndose seguidamente otras 10 horas a 110°C. El contenido de titanio trivalente en la suspensión se determina con una solución de Ce(IV).

X b) Polimerización

En un recipiente agitador de 2 l de capacidad, provisto de termómetro y de tubo de entrada para gas, se vierte, bajo exclusión de aire y de humedad, 1 l de una fracción de bencina hidrogenada, exenta de oxígeno (punto de ebullición: 145 - 162°C), se lava con nitrógeno puro y, seguidamente, se satura a 55°C con propileno. Después se agregan las cantidades de los componentes C y A indicadas en la tabla 1ª, y se agita



durante 10 minutos a 55° C, mientras se have pasar propileno. A continuación tiene lugar la adición de la cantidad del componente B indicada en la tabla 1ª. La polimerización se inicia al cabo de pocos minutos. Mediante refrigeración se  
415 mantiene la temperatura a 55° C. Se introduce la misma cantidad de propileno que se va convirtiendo por el sistema de contacto en polímero. (No se producen gases de salida. Al cabo de 5 horas de interrumpe la polimerización con 40 ml de n-butanol, se agita durante 1 hora a 55°C, se extrae con  
420 agua caliente, y seguidamente se succiona en caliente. Después de un lavado concienzudo con dispersante caliente, así como con acetona, y de secar en el vacío a 70°C, se obtienen las cantidades de polipropileno indicadas en la tabla.

Para determinar la parte soluble producida en la polimerización, se extrae primeramente durante 24 horas el polipropileno insoluble en el dispersante; con ayuda de heptano hirviente, y seguidamente se evaporan en el vacío la lejía madre y las soluciones de lavado, hasta conseguir la desecación.  
425

TABLA 1a: Polimerización de propileno, sin presión

Ejemplo	Componente A compuesto	Componente B mm/l NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O/mm/l	Componente C compuesto	mm/l	Rendimiento de polipropileno insoluble en g.	Rendimiento de polipropileno soluble en g. %	Extracción con heptano del polipropileno insoluble en %	parte total soluble	$\eta$ espec. c <sup>2</sup> )	Densidad aparente g/l.
430	Cloroheptatrieno (1,3,5)	10	Al(isobu) <sub>3</sub>	10	96	6,1 6	5,6	11,6	8,8	400
1	"	25	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	50	95,4	9,2 8,8	5	13,8	10,2	400
2	"	10	Al(dissobu) <sub>3</sub>	10	91,7	4,3	5,2	9,5	10,5	410
3	"	50	"	50	78	3,2 4	5,0	9		482
4	"	10	Al(isoprenyl) <sub>3</sub>	10	65	2,1 3	4,5	7,5	16	458
5	"	-	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10	87,3)	40 31,4	10,3	41,7	7	320
6 (Emsa- 4400 de compañía 7 (Emsa- 800 para 810H)	-	-	Al(isobu) <sub>3</sub>	10	80,63)	42,5 34,5	11,6	46,1	6,3	300
145	Metoxiiciclo-5) heptatrieno (1,3,5)	16,8	Al(dissobu) <sub>3</sub>	10	49	4,7 8,7	5	13,7	9,2	395
450	Metiliciclo-5) heptatrieno (1,3,5)	15	Al(isobu) <sub>3</sub>	10	100,4	7,2 6,7	5,7	12,4	8,7	480
9	Dimetiliciclo-5) heptatrieno (1,3,5)	25	Al(dissobu) <sub>3</sub>	10	99,6	4,5 4,3	7,7	12	11	410
10										

4551) Preparación véase a)  
2) Medido en solución al 0,1% en decahidronaftalina a 135°C.

3) La polimerización tuvo que interrumpirse al cabo de 3 horas, por demasiado espesa.  
4) Con relación a la totalidad de polimerizado  
5) Mezclas de isómeros de posición.





969

Ejemplo 119:

450           En un reactor horizontal de 10 l de capacidad dotado  
de agitador dando vueltas a poca distancia de la pared, se  
vierten 500 g de polipropileno ( $\eta_{\text{espec.}}/c = 8,4$ ; densidad  
aparente: 420 g/l). El reactor se libera del aire mediante  
evacuación repetida y lavado con propileno durante varias  
455           horas, después de lo cual se caldea a 55 $\pm$  C. Como componen-  
te C se emplea una mezcla consistente en isoprenilo de alu-  
minio y triisobutilo de aluminio (relación molar: 1 : 1). y  
como componente A, cicloheptatrieno-(1,3,5) (grado de pure-  
za, determinado por cromatografía de gases: 98,7% de ciclo-  
460           heptatrieno, 1,1% de toluol). Los componentes A y C se di-  
suelven en hexano y se mezclan a temperatura ambiente. La  
coloración amarilla que se presenta al principio, desapare-  
ce al cabo de 10 minutos (relación molar Al(isoprenil) : Al  
(isobu)<sub>3</sub> : cicloheptatrieno = 1 : 1 : 0,5).  $\sqrt{2}$ 12,3 ml de he-  
465           xano + 50 mM ( = 20 ml ) de Al(isoprenil) + 50 mM de Al(isobu)<sub>3</sub>  
(=12,5 ml) + 50 mM de cicloheptatrieno (= 5,2 ml)7. En el  
reactor se introducen 62,5 ml de la solución activadora (corres-  
pondiente a 25 mM del compuesto orgánico de Al) y se agitan  
durante 10 minutos a una presión del propileno de 0,5 at-  
470           mósferas manométricas, a 55 $\pm$  C. Después tiene lugar la adición  
del componente B del contacto (5 mM, obtenido conforme a la)).  
La presión del reactor se sube con propileno a 8 atmósferas  
manométricas y se mantiene a esta presión. La polimerización



475 se inicia al cabo de pocos minutos. Mediante refrigeración,  
se ajusta la temperatura a 55 $\pm$  C. La polimerización se in-  
terrumpe despues de la recepcion de 5,3 kg de propileno. Des-  
pues de la expansion, a sin otra purificacion, se obtiene  
5,5 kg de polipropileno incoloro, es decir que, despues de  
descontada la cantidad de polipropileno inicial, el rendi-  
480 miento es de 5 kg, lo que corresponde a un rendimiento del  
contacto de 1.000 g/mm de  $TiCl_3$ . Mediante una extracción de  
24 horas con neptano hirviente, se disuelven 6,8%. El poli-  
merizado presenta, con un  $\eta_{espec}/c$  de 28,7 (medida en una so-  
lución de 0,1% en decahidronaftalina a 135 $\pm$  C), una dureza  
485 Brinell de 590 kg/cm $^2$ . La densidad aparente asciende a 520  
g/l.

Ejemplo 12 $\alpha$ :

En un reactor de 2 l de capacidad, provisto de termo-  
metro y de tubo de alimentacion de gas, se vierte, bajo ex-  
490 clusión de aire y de humedad, 1 l. de una fracción de benci-  
na hidrogenada, exenta de oxígeno (punto de ebullición: 145  
- 162 $\pm$  C), se lava con nitrógeno puro y, a continuación, se  
satura con propileno a 55 $\pm$  C. Después se vierten 10 mM de  
495  $\checkmark$  Al ( $iC_4H_9$ ) $_3$  y 10 mM de cicloheptatrieno, calentándose duran-  
te 10 minutos bajo propileno a 55 $\pm$  C. Después de agregar 5  
mM de  $TiCl_3 \times 0,33$  Al (contacto Stauffer), obtenidos mediante  
reducción de  $TiCl_4$  con Al, se inicia la polimerización al ca-  
bo de pocos minutos. Mediante refrigeración se mantiene la



500 temperatura a 55º C. Se introduce la misma cantidad de propileno, que la transformada en polímero por el sistema catalizador. (No se produce gas de salida.) Después de 5 horas se interrumpe la polimerización con 40 ml de n-butanol, se agita durante 1 hora a 55º C, se extrae con agua caliente y seguidamente se succiona en caliente. Después de un lavado  
505 concienzudo con dispersante caliente, así como con acetona, y de secarse en el vacío a 70º C, se obtienen 80,3 g de poli propileno.

El valor RSV ( $n_{\text{espec}}/c$ , medida en una solución al 0,1% en decahidronaftalina a 135º C) asciende a 11,1, siendo la  
510 densidad aparente de 597 g/l.

Mediante extracción durante 24 horas con heptano hirviente, se obtiene una parte proporcional soluble de 2,2%. El producto filtrado y las lechías de lavado se evaporan en el vacío hasta la desecación, para determinar toda la parte  
515 proporcional soluble; la parte proporcional soluble determinada de este modo, asciende a 8,9%.

Ejemplo 13º:

En un reactor de 10 l de capacidad con agitador dando vueltas a poca distancia de la pared se vierten 300 g de  
520 polipropileno ( $n_{\text{espec}}/c = 8,4$ ; densidad aparente 420 g/l). El reactor se libera de aire mediante evacuación repetida y lavado durante varias horas con propileno, y después se cal-



1969

525 dea a 55° C. Como componente C se emplea trietilo de alu-  
minio y como componente A, cicloneptatrieno-(1,3,5). El  
componente C (20 mM) y el componente A (10 mM) son calen-  
530 tados antes de la polimerización durante 15 horas a 130°C  
en una fracción de bencina de un punto de ebullición de  
145 - 170° C (volumen total: 20 ml). Después de la adición  
de la solución de activador, se agita durante 10 minutos  
535 bajo una presión del propileno de 0,5 atmósferas manomé-  
tricas a 55° C. Seguidamente tiene lugar la adición del com-  
ponente B del contacto ( 5 mM,  $TiCl_3$  x 0,33  $AlCl_3$  de la ca-  
sa Stauffer). La presión del reactor se eleva con propileno  
nasta 8 atmosferas manometricas, y se mantiene a esta pre-  
540 sion. La polimerizacion se inicia al cabo de pocos minutos.  
Al cabo de un tiempo de polimerización de 30 minutos, se  
eleva la temperatura en el transcurso de 20 minutos hasta  
75°C, manteniéndose a esta temperatura mediante refrigera-  
ción. La polimerización se interrumpe después de aceptados  
545 5 kg de propileno. Después de la expansion, y sin necesi-  
dad de purificacion, se obtienen 4,5 kg de polipropileno,  
es decir que, despues de descontar la cantidad inicial de  
polipropileno, el rendimiento asciende a 4,2 kg, lo que cor-  
responde a un rendimiento del contacto de 840 g/mM de  $TiCl_3$ .  
545 Mediante una extracción de 24 horas con heptano hirviente,  
se extraen 8% por solución. La densidad aparente asciende  
a 430 g/l, y el  $\eta_{espec.}/c$  a 20,5.



Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el 17 Febrero 1968 con el numero P 17 20 787.3 se  
550 acoge a los beneficios del articulo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del articulo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1).- Un procedimiento para la polimerización de  $\alpha$ -olefinas de la fórmula general  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en la que R significa una cadena alifática de hidrocarburos con 1 a 8 átomos de carbono, sin sustituir o sustituida por radicales alcohilo o arilo, o de mezclas de tales  $\alpha$ -olefinas entre si y/o con etileno, ascendiendo el contenido de una de las  $\alpha$ -olefinas en la mezcla a por lo menos 95% en peso, así como para la  
560 polimerización bloqueada de dichas  $\alpha$ -olefinas y/o con etileno, en suspensión o en la fase gaseosa y empleando catalizadores mixtos consistentes en un compuesto orgánico en calidad de estereoregulador, en un compuesto de metales pesados de los subgrupos IV a VI del Sistema Periódico, que  
565 se halla presente en un escalon de valencia inferior al mas alto, y en un compuesto organometálico de los metales de los grupos principales I a III del Sistema Periódico, a temperaturas de 20 - 120º C y presiones inferiores a 50 atmosferas  
570 manométricas, regulándose eventualmente el peso molecular por medio de hidrógeno, caracterizado porque la polimerización es llevada a cabo en presencia de un catalizador mixto consistente en:



- 575 a) cicloheptatrieno-(1,3,5) o sus derivados sustituidos una o varias veces por alcoholo, arilo o alcoxi, con-  
teniendo el radical alcoholo o alcoxi 1 a 4 atomos  
de carbono, o bien en mezclas de los derivados entre  
sí o con el cuerpo básico (componente A);
- 580 b) un compuesto halogenado de metales pesados de los sub-  
grupos IV a VI del Sistema Periódico, presente en un  
escalon de valencia inferior al mas alto (componente  
B),
- 585 c) y en un compuesto organometálico exento de halógeno,  
a base de los metales de los grupos principales I a  
III del Sistema Periódico (componente C).
- 2).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizado porque la proporción molar del componente C  
respecto al componente A asciende a 0,05 a 20.
- 590 3).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizado porque la proporción molar del componente C  
respecto al componente B asciende a 0,5 a 100.
- 595 4).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,  
caracterizado porque como compuesto organometálico exento de  
halógeno se emplean trialcoholos de aluminio de la fórmula ge-  
neral  $Al(R)_3$ , en la que R representa radicales hidrocarburos  
con 1 a 40 átomos de carbono, iguales o diferentes, o bien  
productos de la reacción entre trialcoholos de aluminio o hi-  
druros de alquil aluminio, y diolefinas que contienen 4 a 20  
átomos de carbono.



600 5).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque, en la fórmula  $Al(R)_3$ , R significa radicales hidrocarburos con 2 a 12 átomos de carbono, iguales o diferentes.

605 6).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto metalorgánico exento de halógeno (componente C) se emplea isoprenilo de aluminio.

7).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto halogenado de metal pesado se emplea tricloruro de titanio.

610 8).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como  $\alpha$ -olefina se emplea propileno,

615 9).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de un polimerizado bloqueado se emplean propileno y etileno, siendo el contenido de unidades de polietileno inferior a 50% en peso, preferentemente inferior a 25% en peso.

10).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la polimerización asciende a 40 - 80°C.

620 11).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar del componente C respecto al componente A asciende a 0,1 a 10.

625 12).- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar del componente C respecto al componente B asciende a 1 a 10.



13).- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE  
 $\alpha$ -OLEFINAS"

Esta memoria consta de 27 hojas foliadas y mecano-  
grafiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de febrero de 1.969

*D*