

401365



Cas S. 1523

Int. Cl.: B011

P A T E N T E

D E

401365

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPONENTES DE CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS" a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos componentes de catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas, a su método de preparación y a los catalizadores así obtenidos.

5. Más particularmente, se refiere al uso de los nuevos componentes en sistemas catalíticos aptos para la polimerización de propileno, buteno-1, hexeno-1 y otras alfa-olefinas convirtiéndolos en homopolímeros de alta isotacticidad, caracterizados además por una distribución granulométrica muy restringida, escaso contenido de polvos finos y altos valores de densidad aparente.

10. Se conocen catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas constituidos por el producto de la reacción entre tricloruro de titanio en la modificación cristalina delta, obtenida por molturación en seco de

15.

**POOR
QUALITY**



tricloruro de titanio alfa y/o gamma, y un compuesto de Al-
-alquilo elegido específicamente entre los haluros de Al-
-dialquilo.

5. La "expresión "tricloruro de titanio" se emplea
aquí, de manera consistente con la terminología de la espe-
cialidad, para denotar composiciones catalíticamente acti-
vas en las que el tricloruro de titanio está cocrystaliza-
do con otro haluro metálico (por ejemplo, tricloruro de alu-
minio) o con tricloruro de aluminio y un haluro de alumi-
nio-alquilo.

10.

Estos catalizadores polimerizan las alfa-olefi-
nas con gran actividad y estereoespecificidad. Sin embargo,
suelen presentar el inconveniente de conducir a la forma-
ción de polímeros con valores bajos de densidad aparente
y porcentajes considerables de polvos finos con dimensio-
nes de los gránulos inferiores a 100 micras.

15.

La presencia de polvos finos en los polímeros pro-
ducidos industrialmente causa grandes dificultades para
todo el ciclo de acabado de los polímeros. Estas dificul-
tades, si no se superan, conducen a un considerable descon-
so de la productividad de la instalación.

20.

Los polvos finos tienden, en efecto, a causar
atascamientos en las centrifugadoras en las que se realiza
la separación del polímero aparte de la lechada de polime-
rización y enlentecimiento en la alimentación del polímero
a las extrusoras de granulación.

25.

Los inconvenientes mencionados antes han de atri-
buirse en gran parte a que el tricloruro de titanio delta
empleado en los catalizadores de la técnica anterior tiene
una distribución granulométrica muy dispersa y gran canti-

30.

401365



dad (en muchos casos superior al 70 % y más) de polvos finos con tamaños granulométricos inferiores a 20 micras.

Resultados globalmente mejores por lo que atañe a la distribución granulométrica y a la densidad aparente

5. del polímero se han obtenido con el uso de tricloruro de titanio preparado por reducción de $TiCl_4$ con derivados halogenados de aluminio-etilo (en particular, sesquicloruro de Al-etilo) y activación del componente catalítico mediante tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 100° y 130° C.

10. La reducción del $TiCl_4$ con sesquicloruro de Al-etilo según condiciones operativas especiales da lugar a un tricloruro de titanio que, activado a temperatura inferior a 130° C, es capaz de proporcionar un polipropileno en "flakes" (se llaman "flakes" corrientemente las partículas que tienen dimensiones de unas 20 a 300 micras de diámetro) con índice isotáctico de 88-90 aproximadamente, distribución granulométrica restringida y densidad aparente de 0,45 a 0,48 kg/litro (método DIN 53194).

15. En el intento de obtener componentes catalíticos que tengan mayor actividad y capaces de proporcionar polímeros en "flakes" con mejor índice de isotacticidad y mayor densidad aparente, se ha sometido a tratamiento térmico a temperatura no superior a 130° C el compuesto mencionado antes, obtenido por reducción del $TiCl_4$ con sesquicloruro de Al-etilo. Se ha obtenido así un producto sensiblemente menos activo en la polimerización y particularmente aglomerado.

20. Objeto de este invento es un procedimiento para preparar un sistema catalítico exento de las desventajas
- 25.
- 30.

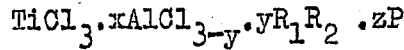
401365



que se han descrito antes.

Sorprendentemente se ha descubierto que este y otros objetos se consiguen con sistemas catalíticos que comprendan un componente de las características siguientes:

- 5. ° 1) una composición correspondiente a la fórmula general



en la que

- x es un número por valor de 0,3 a 0,5;
- y es un número por valor de 0,1 a 0,02;
- 10. z representa un porcentaje en peso comprendido entre 1 % y 10 %;
- R_1 es el radical C_2H_5 y
- R_2 es el radical C_3H_7 ;
- la relación
- 15. R_1/R_2 es inferior a 0,5; y
- P es polipropileno;

- 2) un espectro de rayos X afín al del $TiCl_3$ en la modificación cristalina delta.

20. El uso de los componentes catalíticos según este invento permite obtener catalizadores para la polimerización de las alfa-olefinas que están sorprendentemente dotados de gran estereoespecificidad y son capaces además de dar homopolímeros de alta densidad aparente, alto índice de isotacticidad, granulometría restringida y ausencia prácticamente completa de polvos finos.

25.

Estos catalizadores están constituidos por el producto de la reacción entre:

- a) el componente catalítico definido antes y
- b) un compuesto de Al-alquilo de la fórmula AlR_2X o

401365



$Al_2R_3X_3$, donde R es un radical alquílico con 1 a 6 átomos de carbono y X es halógeno (en particular, Cl).

5. Compuestos representativos de los componentes b) son $Al(C_2H_5)_2Cl$ y $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$. La relación atómica Al/Ti de los componentes catalíticos es por lo general superior a 1 y particularmente está comprendida entre 1 y 3.

10. La preparación de los componentes catalíticos a) se efectúa reduciendo $TiCl_4$ con sesquicloruro de Al-propilo a temperatura de 0° a 25° C, y más particularmente de 0° a 15° C, en una relación molar de derivado de Al-propilo/ $TiCl_4$ de 0,4 a 1, pero preferentemente de 0,5 a 0,8, en un disolvente exento de compuesto aromáticos, como, por ejemplo, hexano, heptano y análogos superiores o las respectivas mezclas, como medio de reacción. El producto insoluble que se obtiene, separado del líquido de reacción, se activa por tratamiento térmico a 140°-180° C, pero preferentemente a temperatura de 150° a 160° C. La duración del tratamiento térmico debe ser tal que permita la formación de la modificación delta perfectamente activa del $TiCl_3$. Por ejemplo, con tratamiento térmico a 150° C es suficiente un período de tiempo de unos 90 minutos.

15. La polimerización de las alfa-olefinas con los catalizadores de este invento se realiza por los métodos conocidos, actuando en fase líquida, en presencia o ausencia de diluentes hidrocarbúricos inertes, o en fase gaseosa. La temperatura está generalmente comprendida entre -80° C y +200° C, y preferentemente entre 50° C y 100° C. La polimerización puede efectuarse alrededor de la presión atmosférica o con presión alta.

20.

25.

30.



Los catalizadores de este invento son aptos también para la preparación de polímeros de alfa-olefinas modificados por adición de pequeños porcentajes de etileno, que se caracterizan por gran resistencia a la fragilización.

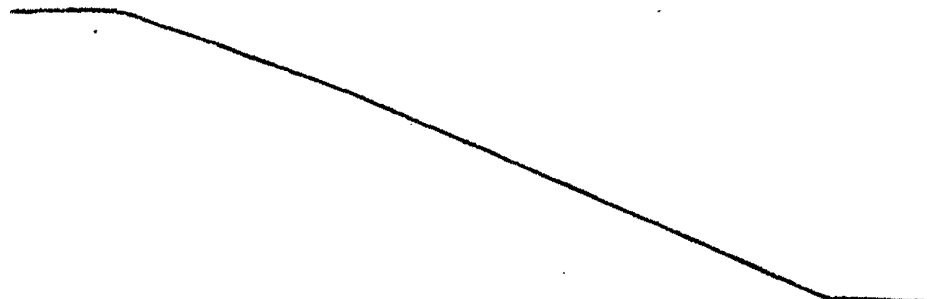
5. Por ejemplo, polimerizando propileno con pequeñas cantidades de etileno en presencia de los catalizadores mencionados antes se obtiene un polipropileno modificado que tiene índice elevado de isotacticidad y alto valor de densidad aparente.

10. En la tabla que sigue se han anotado las características del polipropileno y del polipropileno modificado con etileno que se obtienen con el catalizador (A), constituido por $Al(C_2H_5)_2Cl$ y tricloruro de titanio preparado según los procedimientos de este invento (véase el Ejemplo 1, a), y las características del polipropileno y del polipropileno modificado con etileno obtenidos con el catalizador (B), constituido por $Al(C_2H_5)_2Cl$ y tricloruro de titanio preparado por reducción de $TiCl_4$ con $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ (relación molar de $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3 / TiCl_4 = 0,63$) en un disolvente hidrocarbúrico, a temperatura de 0° a 10° C, y activación consecutiva del producto de la reacción mediante tratamiento térmico a 130° C.

15. El invento se ilustra a continuación con una serie de ejemplos, los cuales se exponen con fines puramente descriptivo y sin que impliquen limitación.

20.

25.



401365



TABLA

Tipo de catalizador	% de C ₂ H ₄ en el polímero	Índice de isotacticidad	Distribución granulométrica (micras % en peso)						Densidad aparente, kg/litro
			1000	420	177	105	74	53	
A	16.1	93	0.1	0.5	85.6	11.6	2.2	-	0.547
A	-	93	1.0	1.2	40	56	1.8	-	0.52
B	16.2	90.5	0.5	0.6	88.0	10.0	0.8	0.1	0.50
B	-	90	0.1	0.3	63.3	34.8	1.4	0.1	0.46

Ejemplo 1

a) Preparación del catalizador que contiene TiCl₃

10.

En un matraz de 1 litro se introdujeron, después de eliminar el aire y la humedad, 275 cc de diluyente hidrocarbúrico exento de compuestos aromáticos (por ejemplo: hexano, heptano, etc., sin compuestos aromáticos) y 110 g de tetracloruro de titanio (580 milimoles). En esta mezcla

15.

se introdujeron luego a gotas, con agitación, a 10-15° C y en un período de 90 minutos 106 g (375 milimoles) de sesquicloruro de propil-aluminio diluidos en 275 cc del hidrocarburo mencionado antes. Terminada la introducción del aluminio orgánico, se mantuvo la mezcla en agitación a 15° C

20.

durante 4 horas más.

A continuación se calentó la mezcla a 40° C por una hora y, después de enfriarla, se separó el líquido sobrenadante. El precipitado insoluble se lavó dos veces con una fracción de punto de ebullición alto de la bencina y se

25.

activó el producto a 150° C durante 90 minutos. Después de enfriar, se lavó el producto por decantación, se le volvió

401365



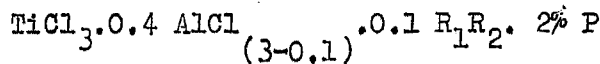
a suspender en el diluyente hidrocarbúrico y se le utilizó directamente para la polimerización en la cantidad deseada y junto con el aluminio orgánico.

5: La composición del producto, calentado a 150°C, resultó ser la siguiente

Análisis elemental				cc de gas desprendido / 1 g TiCl ₃	Análisis cromatográfico gaseoso			
% Ti ⁺⁺⁺	% de Ti total	% de Al	% de Cl		% de C ₂ ⁺	% de C ₂ ⁻	% de C ₃ ⁺	% de C ₃ ⁻
21.95	22.50	5.15	68.5	11.48	41.5	<0.1	58.5	<0.1

10. El espectro de rayos X de este producto corresponde al de un TiCl₃ en la modificación delta bien activada.

A este producto puede atribuirse la fórmula bruta:



15. b) Polimerización

20. En una autoclave de 2,5 litros se introdujeron 1000 cc de heptano y a continuación se añadió una mezcla catalítica preparada aparte que consistía en 2 cc de la suspensión obtenida según el Ejemplo 1, a) (correspondiente a 0,2 g de TiCl₃) y 0,8 g de AlEt₂Cl diluidos en 30 cc de heptano.

25. Se saturó la mezcla anterior, a 70°C, con propileno y se procedió a la polimerización por 5 horas con sobrepresión de 1,5 atmósferas, en presencia de hidrógeno en la extensión de 1,5% en volumen de la fase gaseosa. Se obtuvieron 80 g de polímero en "flakes". Este polímero te-

401365



nía un índice de isotactividad I.I.= 92, $[\eta] = 1,7$ dl/g, densidad aparente = 0,52 kg/litro y la distribución granulométrica siguiente:

- 5. > 1000 μ : 1.0 %
- > 420 μ : 1.2 %
- > 177 μ : 40.0 %
- > 105 μ : 56.0 %
- > 74 μ : 1.8 %
- > 53 μ : 0.0
- 10. < 53 μ : 0.0

Ejemplo 2

a) Preparación del catalizador

15. En una autoclave de 1 litro se introdujeron 110 g de $TiCl_4$ (alrededor de 580 milimoles) diluidos en 250 cc de heptano desaromatizado (contenido de aromáticos: inferior a 300 ppm). En ausencia de aire y de humedad, se introdujeron a gota, a 15° C, con agitación y en 90 minutos 164 g de sesquicloruro de propil-aluminio (= 580 milimoles). Terminada la introducción del aluminio orgánico, 20. se mantuvo la mezcla en agitación a 15° C por 4 horas más y luego se la calentó a 40° C por una hora.

25. A continuación se calentó la mezcla a 150° C por 90 minutos, en presencia del diluyente de reacción, y el producto así activado, después de enfriado y lavado con un diluyente hidrocarbúrico, se trasladó a un matraz y se secó en vacío a 40° C.

Fundamentalmente, la composición del producto, después de activado a 150° C, correspondió a la composición indicada para el producto del Ejemplo 1.

30. b) Polimerización



5. Se mezclaron previamente con 1 g de $AlEt_2Cl$ 0,23 g del producto preparado por el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, a), de un contenido de $TiCl_3$ de 80,7 %, y luego se introdujo la mezcla en una autoclave de 25 litros que contenía 1 litro de heptano.

Se polimerizó propileno a 70° C durante 5 horas, con sobrepresión de 1,5 atmósferas y en presencia de 40,5 cm^3 N de H_2 . Se obtuvieron así 140 g de polímero con un I.I = 93.5, $[\eta] = 1,7$ y densidad aparente = 0,507 kg/litro.

10. El polímero tenía además la distribución granular siguiente:

- > 1000 μ : 0,5 %
- > 420 μ : 15.0 %
- > 177 μ : 75.0 %
- > 105 μ : 9.0 %
- > 74 μ : 0.5 %
- > 53 μ : 0.0 %
- < 53 μ : 0.0 %

15.

Ejemplo 3

20.

En una autoclave de 20 litros que contenía 8 litros de heptano se introdujeron 4 g de un catalizador preparado según el Ejemplo 1, a) junto con 20 g de $Al Et_2Cl$ diluídos en 100 cc de heptano.

25.

Se polimerizó propileno a 60° C y con sobrepresión de 5 atmósferas, en presencia de H_2 en la extensión de 7 % en volumen de la fase gaseosa, por 2 horas.

30.

Cuando se hubo producido alrededor de 2,2 kg de polipropileno, se desvolatilizó el monómero no reaccionado y se polimerizaron todavía, en 20 minutos y a 50° C, alrededor de 400 g de etileno. El análisis del polímero obte-



nido mostró un contenido de etileno de 16,1 %, una rigidez flexional de 13.500 ± 50 kg/cm² y una temperatura de fragilidad = -22°C. El polímero tenía además las mismas características de granulometría, densidad aparente e índice de isotacticidad que las expuestas en la tabla anterior, comparadas con las de un polipropileno obtenido con el mismo catalizador y en condiciones operativas semejantes (muestras A de la tabla).

Ejemplo 4

En una autoclave de 30 litros se depositaron 10 kg de propileno y a continuación 3 g del producto preparado según el Ejemplo 1, a), mezclado previamente con 20 g de AlEt₂Cl en 100 cc de heptano. Luego se polimerizó esta mezcla a 50°C y 20 atmósferas, en presencia de H₂ y durante 8 horas. Se obtuvieron así 4630 g de polipropileno en "flakes", con un I.I. = 93,5, una $[\eta] = 1,8$ dl/g y una densidad aparente de 0,55 kg/litro.

Ejemplo 5

En una autoclave de 1 litro se introdujeron, en ausencia de aire y de humedad, 110 g de TiCl₄ diluidos con 250 cc de heptano desaromatizado.

Agitando y a 0°C, se introdujo a gotas en la autoclave, en un período de 90 minutos, un total de 106 g de una solución de sesquicloruro de propil-aluminio diluidos con 250 cc del mismo disolvente. Al final de la introducción del aluminio orgánico, se mantuvo la mezcla reaccional en agitación por 4 horas, a temperatura de 0°C. Se completó la reacción elevando la temperatura a 40°C por el curso de una hora.

Luego se lavó el producto dos veces con una fracción de punto de ebullición alto de bencina y se le acti-



vó por 90 minutos a 150° C.

Después de lavar por decantación, se mezclaron previamente con 0,8 g de $AlEt_2Cl$ diluidos en 50 cc de heptano 2 cc de una suspensión que contenía alrededor de 0,2 g de $TiCl_3$ y se introdujo la mezcla en una autoclave de 2,5 litros que contenía 1000 cc de heptano. A continuación se polimerizó el propileno a 70° C y con sobrepresión de 1,5 atmósferas, en presencia de hidrógeno y durante 5 horas.

Se obtuvieron así 96 g de polímero en "flakes" que tenía un I.I = 94, una $[M]$ = 1,5 dl/g, una densidad aparente de 0,515 kg/litro y la distribución granulométrica siguiente:

- > 1000 μ : 1,0 %
- > 420 μ : 0,9 %
- > 177 μ : 75,1 %
- > 105 μ : 21,7 %
- > 74 μ : 1,3 %
- > 53 μ : 0,0 %
- < 53 μ : 0,0 %

Ejemplo 6

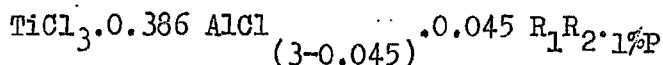
Se efectuó la reducción del $TiCl_4$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, a), pero el producto obtenido, después de lavado, se activó por 90 minutos a 175° C en lugar de 150° C. La composición del producto calentado a 175° C resultó ser la siguiente:

Análisis elemental				cc de gas desprendido / 1 g
% de Ti^{+++}	% de Ti total	% de Al	% de Cl	$TiCl_3$
23.25	23.5	5.05	69.65	4.85

401365



A este producto puede atribuirse la fórmula bruta:



Una alícuota de la suspensión, que contenía alrededor de 0,15 g de TiCl_3 , se mezcló previamente con 0,7 g de AlEt_2Cl y luego se introdujo la mezcla en una autoclave de 2,5 litros que contenía 1000 cc de un diluyente hidrocarbúrico. Se polimerizó el propileno por 2 horas a 70° C, con sobrepresión de 6 kg/cm² y en presencia de hidrógeno, y se obtuvieron así 84 g de un polímero con I.I = 94, $[\eta] = 1,9$, densidad aparente de 0,55 kg/litro y la distribución granulométrica siguiente:

- 5. $\Delta 1000\mu: 1.0 \%$
- $\Delta 420\mu: 1.0 \%$
- 15. $\Delta 177\mu: 88.0 \%$
- $\Delta 105\mu: 9.0 \%$
- $\Delta 74\mu: 1.0 \%$
- $> 53\mu: 0.0 \%$
- $< 53\mu: 0.0 \%$

20. Ejemplo 7

En un matraz de 1 litro se introdujeron, en ausencia de aire y de humedad, 152 g de TiCl_4 (800 milimoles) diluïdos en 300 cc de heptano desaromatizado. Agitando y a 25° C, se introdujeron a gotas en el curso de 90 minutos 142 g de sesquicloruro de propil-aluminio diluïdos en 250 cc de heptano desaromatizado. Después de un período de envejecimiento de 4 horas a 25° C, se calentó el producto a 40° C por 60 minutos, se le lavó dos veces por decantación y luego se le activó a 150° C durante 90 minutos.

30. Una alícuota de la suspensión que contenía alre-



dedor de 0,15 g de $TiCl_3$ se mezcló previamente con 0,8 g de $AlEt_2Cl$ y luego se introdujo en una autoclave de 2,5 litros que contenía 1000 cc de diluyente hidrocarbúrico. Se polimerizó el propileno por 2 horas a 70° C, con sobrepresión de 6 kg/cm² y en presencia de H_2 , y se obtuvieron así 214 g de polímero con I.I = 92.5, $[η]^2 = 1,5$ dl/g, densidad aparente de 0,50 kg/litro y la distribución granulométrica siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

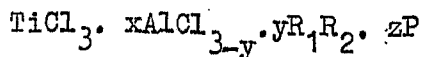
- >1000 μ : 16.5%
- >420 μ : 6.0%
- >177 μ : 71.0%
- >105 μ : 6.0%
- >74 μ : 0.5%
- >53 μ : 0.0%
- <53 μ : 0.0%

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 22526 A/71 del 31-3-71.

1.- Procedimiento para la preparación de componentes de catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas, particularmente propileno, caracterizado por obtenerse, en una primera fase,

una composición de la fórmula general



en la que

- x es un número por valor de 0,3 a 0,5;
- y es un número por valor de 0,1 a 0,02;

mg



- \underline{z} es un porcentaje en peso comprendido entre 1 % y 10 %;
- R_1 es $-C_2H_5$ y
- R_2 es $-C_3H_7$;
5. la relación

R_1 / R_2 es inferior a 0,5; y

P es polipropileno,

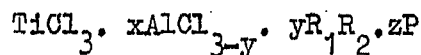
con un espectro de rayos X afín al del $TiCl_3$ en la modificación cristalina delta, por reducción de

10. $TiCl_4$ con derivados de Al-propilo clorados, preferentemente con sesquicloruro de Al-propilo en una relación molar de derivados de Al-propilo / $TiCl_4$ de 0,5 a 1, a temperaturas de 0° a 15° C, y activarse por medio de un tratamiento térmico a temperatura de 140° a 180° C y preferiblemente a 150° C, el producto de la reducción.
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por someterse a tratamiento térmico el producto sólido de la reacción entre $TiCl_4$ y el derivado de Al, separado de la mezcla reaccional líquida.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una segunda fase del mismo, se hace reaccionar

a) el componente catalítico de la fórmula general:



25. en la que

\underline{x} es un número por valor de 0,3 a 0,5;

\underline{y} es un número por valor de 0,1 a 0,02;

\underline{z} es un porcentaje en peso comprendido entre 1 % y 10%;

R_1 es $-C_2H_5$ y

ME



R_2 es $-C_3H_7$;

la relación

R_1 / R_2 es inferior a 0,5; y

P es polipropileno,

5. con b) un compuesto de Al-alquilo de la fórmula AlR_2X o AlR_2X_3 , donde R es un radical alquílico con 1 a 6 átomos de carbono y X es halógeno (más particularmente, cloro).

10. 4. Procedimiento para la preparación de componentes de catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas.

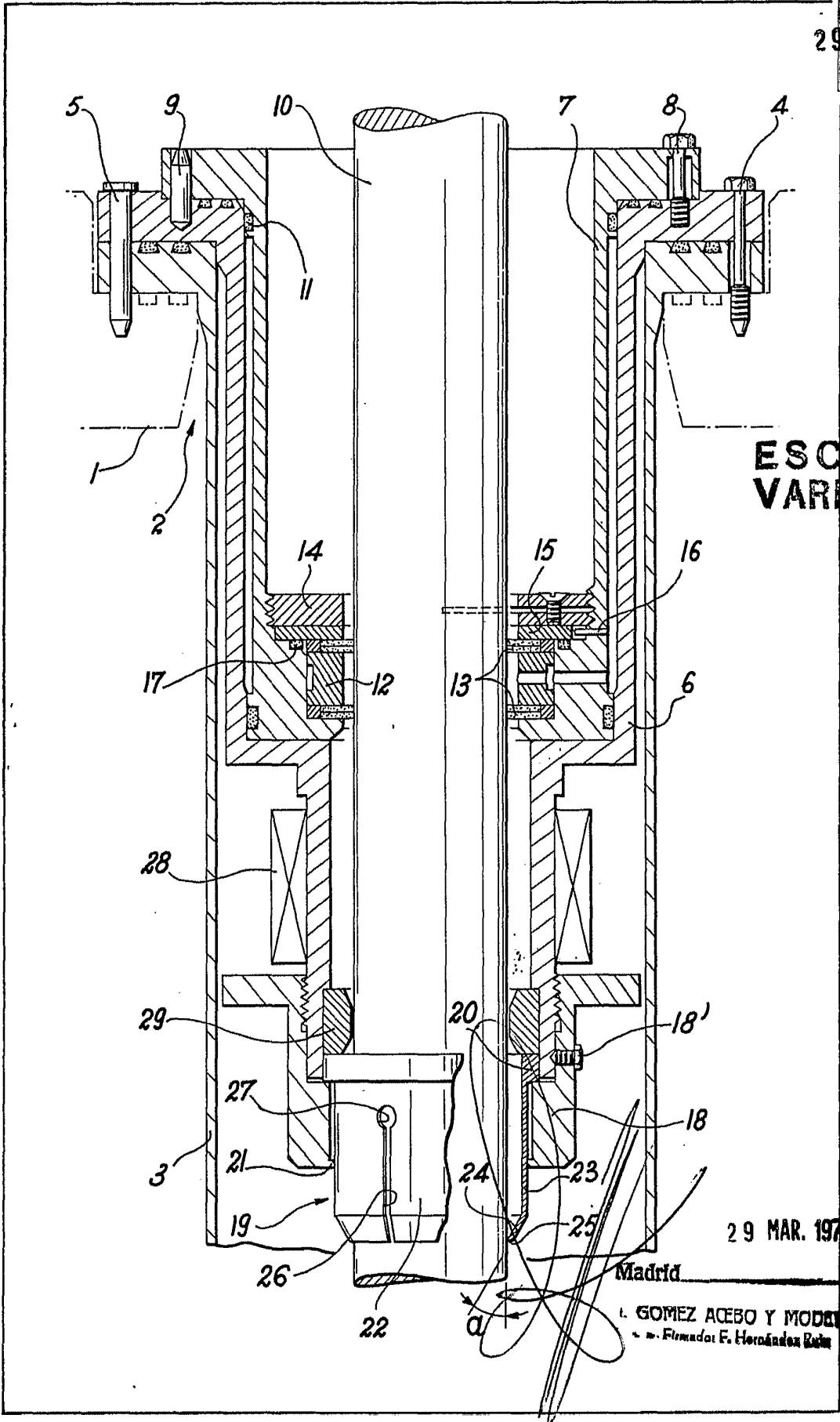
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 30 MAR. 1972

p.a. JAIMÉ ISAGN

Firmado: JOSÉ L. MORA

10
29 MAR 1972
1117 013



ESCALA VARIABLE

29 MAR. 1972

Madrid
I. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
Firmado: F. Hernández Esteban