

406786



Int. Cl.: C-07-C

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: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE α -OLEFINAS"

Memoria Descriptiva

5 Es sabido que las α -olefinas y diolefinas, en especial el etileno, propileno y buteno-1, así como el butadieno e isopreno, pueden ser polimerizadas con catalizadores a base de compuestos de los elementos de los subgrupos IV a VIII del Sistema Periódico y de compuestos de los grupos principales I a III del Sistema Periódico de acción reductora o alcoholizante, a presiones y temperaturas relativamente bajas, para obtener poliolefinas de alto peso molecular. En especial

POOR
QUALITY



406786

10 se han acreditado para estas polimerizaciones a baja presión mezclas de contactos a base de tetracloruro de titanio o subhalogenuros de titanio, con compuestos orgánicos de aluminio. Los catalizadores empleados en estos procedimientos de polimerización a baja presión se denominan catalizadores Ziegler y han sido descritos, por ejemplo, en
15 la memoria de la patente británica nº 799.392.

En la polimerización del propileno y de las α -olefinas más altas con los contactos citados anteriormente, se obtienen, además de polimerizados muy cristalinos, que son insolubles o difícilmente solubles en los hidrocarburos
20 empleados como agentes dispersantes en las condiciones de la polimerización, también polimerizados amorfos, fácilmente solubles, así como aceites. Según Katta, los polimerizados muy cristalinos se encuentran ordenados estéricamente y se denominan "isotáticos", mientras que los polimerizados solubles
25 están desordenados estéricamente y se llaman "atáticos".

Para el sector de los plásticos es de gran interés especialmente el polipropileno isotático, ampliamente cristalino. La producción de poli- α -olefinas isotáticas o amorfas se gobierna mediante el sistema de catalizador. Para un procedimiento aprovechable económicamente se precisan sistemas de catalizador de acción selectiva, que permitan que se produzcan
30 exclusiva o casi exclusivamente los polímeros deseados. Un sistema de catalizador de acción selectiva para la obtención de poli-

406786



35 α -olefinas isotácticas, en especial de polipropileno, se
obtiene por ejemplo, según Natta, a partir de $TiCl_3$ y trie-
tilo de aluminio, si el $TiCl_3$ se obtiene a altas tempera-
turas a base de $TiCl_4$ y H_2 (Natta y colaboradores, Gazz.
Chim. Ital. 87, fascículos V 528, 549, 570 (1957). En la
40 reducción de $TiCl_4$ con H_2 a altas temperaturas, reducción
que unicamente puede ser llevada a cabo difícilmente, se
obtiene un $TiCl_3$ de cristales gruesos. Este tiene que ser
triturado a continuación mediante un proceso de molienda,
no pudiendo evitarse la aparición de indeseable $TiCl_3$ de
cristales muy finos. Lo mismo ocurre también en la obten-
45 ción de $TiCl_3$ a partir de $TiCl_4$ y Al a temperaturas eleva-
das. Con el $TiCl_3$ obtenido por reducción de $TiCl_4$ median-
te H_2 se obtiene además, en combinación con trietilo de alu-
minio, tan solo una velocidad de polimerización relativamen-
te pequeña, aparte de que se presentan indeseables tiempos
50 de arranque.

Si para la obtención del $TiCl_3$ se aplica el proce-
dimiento de la reacción de $TiCl_4$ con compuestos orgánicos de
aluminio, técnicamente más fácil de realizar, entonces se ob-
tienen con ello normalmente catalizadores que en la polime-
55 rización de olefinas son tan solo poco eficaces selectivamen-
te (compárese Natta, la misma bibliografía que más arriba).

Por la memoria de la patente británica nº 895.595
ha sido dado a conocer un procedimiento, conforme al que se



406786

60 puede aumentar considerablemente la selectividad de tales
contactos, si para ello se somete al producto de la reac-
ción entre el $TiCl_4$ y compuestos orgánicos de aluminio a
un tratamiento térmico a 40 hasta 150 ° C y, eventualmen-
te, se lava después de este tratamiento varias veces con
un disolvente inerte. Este contacto templado y lavado se
65 activa entonces, en la polimerización de olefinas, con mo-
nocloruro de dietilaluminio fresco. La eficacia de estos
contactos templados puede variarse asimismo llevando a ca-
bo el tratamiento térmico en presencia de formadores de com-
plejos o respectivamente de sales dobles, tales como el clo-
70 ruro sódico y éteres.

En la memoria de la patente británica nº 960.232
se describe asimismo un procedimiento para la obtención de
polimerizados de olefinas de alto peso molecular de un ele-
vado peso aparente en polvo. Polimerizados con elevado peso
75 aparente en polvo se obtienen mediante la combinación de las
siguientes medidas de procedimiento en la obtención del ca-
talizador con contenido de $TiCl_3$:

- a) Adición al $TiCl_4$ del compuesto halogenado orgánico
de aluminio;
- 80 b) relación molar Ti : Al inferior a 1,5;
- c) temperatura de la reacción: 0° hasta 20° C;
- d) concentración de los reactivos: desde 14 hasta 60%
en peso en un agente dispersante inerte;



406786

e) buena agitación.

85

La clase de componente de activación desempeña un papel decisivo para el curso de la polimerización. Con sesquicloruro de etilaluminio, una mezcla equimolar de monocloruro de dietilaluminio y dicloruro de monoetilaluminio, se alcanzan tan solo velocidades de polimerización muy pequeñas.

90

La causa de ello es evidentemente la presencia de dicloruro de monoetilaluminio, que inhibe el curso de la polimerización.

95

Una actividad ya algo aumentada del catalizador se observa en la activación de la polimerización con monocloruro de dietilaluminio. Empleando este compuesto se obtienen también polimerizados casi exclusivamente isotácticos. Los contactos obtenidos conforme a las patentes británicas citadas son, en combinación con monocloruro de dietilaluminio, más activos que la combinación de catalizador indicada por Natta, a base de $TiCl_3$ obtenido por vía inorgánica y de trietilo de aluminio.

100

Velocidades de reacción todavía más altas se consiguen en la activación con trietilo de aluminio del catalizador con contenido de $TiCl_3$, obtenido conforme a las memorias de las patentes británicas citadas. Ahora bien, uno de estos contactos adolece del inconveniente decisivo de que su selectividad disminuye fuertemente en la dirección de la producción de productos insolubles.

105

Una actividad alta de polimerización representa para un procedimiento técnico la ventaja del empleo de una can-

406786



110 tidad menor de catalizador. Como los restos del cataliza-
dor tienen que ser extraídos de nuevo del polimerizado ter-
minado por vía costosa, es de gran importancia que la canti-
dad de catalizador utilizado sea mantenida lo menor posible.
Valioso técnicamente sería únicamente un procedimiento que
con una actividad alta de polimerización, proporcione casi
115 exclusivamente polimerizados isotácticos.

Se ha descubierto ahora que se puede conseguir una
actividad alta de polimerización, al mismo tiempo que una es-
tereoespecificidad muy buena (parte isotáctica > 90 %), si en
la polimerización de α -olefinas se emplea un catalizador con
120 contenido de tricloruro de titanio y que se trata con una can-
tidad pequeña de monocloruro de dietilaluminio y, a continua-
ción, con una cantidad pequeña de cloruro alcalino.

El objeto del invento es un procedimiento para la
polimerización de α -olefinas de la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHR}$,
125 en la que R representa una cadena alifática de hidrocarburos
con 1 a 8 átomos de carbono, sin sustituir o sustituida por
radicales alcohol, con preferencia propileno, buteno-(1),
penteno-(1), 3-metilbuteno-(1), 4-metilpenteno-(1), y de mez-
clas de estas α -olefinas entre sí, sin o con etileno, ascen-
130 diendo el contenido de una de las α -olefinas en la mezcla a
por lo menos 95 % en peso, así como la copolimerización en
bloque de estas α -olefinas, sin o con etileno, ascendiendo
el contenido de etileno hasta 25 % en peso, en suspensión y



406786

empleando un sistema de catalizador constituido por tres
135 componentes : Componente A: El producto sólido de reacción
con contenido de titanio, obtenido mediante la reacción de
tetracloruro de titanio con monocloruro de dietilaluminio
o respectivamente sesquicloruro de etilaluminio en un hidro
carburo inerte como disolvente, a temperaturas de -20 a +20º
140 C y una relación molar entre el monocloruro de dietilalumi-
nio y el tetracloruro de titanio de 0,6 a 1,5, con preferen-
cia de 0,8 a 1,1, agregándose el compuesto orgánico de alu-
minio al $TiCl_4$, separación de los productos solubles de la
reacción, lavado del producto sólido de la reacción con di-
145 solvente, y seguidamente tratamiento térmico a temperaturas
de 60 a 150º C; componente B : Monocloruro de dietilalumi-
nio; componente C : Cloruros alcalinos, eventualmente regu-
lando el peso molar a 20 hasta 75º C, a presiones inferiores
a 50 atmósferas manométricas, con preferencia inferiores a
150 25 atmósferas manométricas, procedimiento que está caracte-
rizado por el hecho de que, en ausencia de los monómeros, el
producto sólido de reacción con contenido de titanio (compo-
nente A) se trata previamente con monocloruro de dietilalu-
minio componente B), antes de la adición del cloruro alcalino,
155 preferentemente cloruro sódico y cloruro potásico (componen-
te C).

La polimerización de las α -olefinas de la fórmula
general $CH_2=CHR$, en la que R representa una cadena alifática



406786

160 de hidrocarburos sin sustituir o sustituida por radicales
alcohilo, con 1 a 8 átomos de carbono, con preferencia pro-
pilenos, buteno-(1), penteno-(1), 3-metilbuteno-(1), 4-me-
165 tilpenteno-(1), 3-metilpenteno-(1), puede llevarse a cabo
en suspensión de manera continua o discontinua, a presio-
nes inferiores a 50 atmósferas manométricas, preferentemen-
te inferiores a 25 atmósferas manométricas. Además de para
la homopolimerización, el procedimiento conforme al invento
es apropiado también para la polimerización de mezclas de
estas olefinas entre sí, sin o con etileno, ascendiendo el
170 contenido de una de las α -olefinas en la mezcla a por lo
menos 95 % en peso. Son de destacar especialmente mezclas
de propileno con cantidades pequeñas de etileno, ascendien-
do el contenido de etileno a 2 - 3 % en peso. El procedi-
miento conforme al invento es apropiado asimismo para la
polimerización en bloque de estas α -olefinas con o sin eti-
175 leno, preferentemente para la obtención de polimerizados en
bloque a base de propileno y etileno, siendo el contenido de
unidades de polietileno inferior a 25% en peso. Estos copo-
limerizados en bloque se caracterizan por una alta dureza y
una excelente resistencia al choque a temperaturas inferio-
180 res a 0 $^{\circ}$ C.

La polimerización en suspensión se lleva a cabo
en disolventes inertes, tales como fracciones de petróleo
pobres en olefinas, con un intervalo de ebullición de 60-250 $^{\circ}$



406786

185 C, que deben ser liberadas cuidadosamente de oxígeno, com-
puestos de azufre y humedad, así como hidrocarburos satura-
dos, alifáticos y cicloalifáticos, tales como, por ejemplo,
butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohe-
xano, así como aromáticos como el benzol, el toluol y el xi-
190 lol. La polimerización en suspensión puede llevarse a cabo
también ventajosamente empleando como agente dispersante la
 α -olefina que se trata de polimerizar.

La regulación del peso molecular se realiza median-
te hidrógeno. La temperatura de la polimerización debe ser
de 20° a 75° C, con preferencia de 50° a 70° C; temperaturas
195 más altas favorecen la producción de la indeseable parte atác-
tica. La cantidad del componente A del catalizador, que con-
tiene tricloruro de titanio, depende de las condiciones de la
reacción, en especial de la presión y la temperatura. Oscila
entre 0,05 y 10 milimoles de Ti por litro de agente dispersan-
200 te, con preferencia entre 0,5 a 5 milimoles por litro de agen-
te dispersante.

El procedimiento de polimerización conforme al in-
vento está limitado al empleo de un catalizador con contenido
de tricloruro de titanio (componente A), que se obtiene me-
205 diante la reacción de tetracloruro de titanio con monocloruro
de dietilaluminio o respectivamente sesquicloruro de etilalu-
minio, en las condiciones de la reacción descritas en las me-
morias de las patentes británicas n° 895.595 y 960.232. La



406786

reacción del tetracloruro de titanio con el compuesto orgánico de aluminio con contenido de halogeno se lleva a cabo en un hidrocarburo inerte como disolvente (por ejemplo, una fracción de bencina con un punto de ebullición de 130-170° C), a temperaturas de -20° C hasta +20° C, con preferencia de 0° hasta 5° C, agregándose el compuesto orgánico de aluminio al tetracloruro de titanio. La concentración del compuesto orgánico de aluminio en el hidrocarburo debe ascender a 18 - 25 % en peso, y la del tetracloruro de titanio, a 40 - 60 % en peso. La relación molar entre el monocloruro de dietilaluminio y el tetracloruro de titanio debe ascender a 0,6 hasta 1,5, con preferencia a 0,8 hasta 1,1. Si se emplea sesquicloruro de etilaluminio, una mezcla equimolar de monocloruro de dietilaluminio y dicloruro de monoetilaluminio, es decisiva unicamente la relación molar entre el primero de ellos y el tetracloruro de titanio. El producto sólido de la reacción producido se separa del producto de la reacción soluble en el hidrocarburo, se lava con el disolvente y se somete a un tratamiento térmico a temperaturas de 60 - 150° C, y eventualmente se vuelve a lavar otra vez. Para el tratamiento ulterior conforme al procedimiento de acuerdo con el invento, con el componente B (monocloruro de dietilaluminio) y el componente C (cloruro alcalino), se emplea el catalizador con contenido de tricloruro de titanio en forma de una suspensión en el hidrocarburo inerte.



406786

235 De acuerdo con el procedimiento conforme al in-
vento, el catalizador con contenido de tricloruro de tita-
nio, tratado con monocloruro de dietilaluminio (componente
B) y cloruro alcalino (componente C) en ausencia del monó-
mero, se activa en la polimerización de α -olefinas con mo-
nocloruro de dietilaluminio (componente B). La relación mo-
240 lar entre el compuesto orgánico de aluminio (componente B)
y el catalizador con contenido de tricloruro de titanio de-
be ser en la activación de la polimerización superior a 1,
con preferencia de 1,5 a 5.

245 El monocloruro de dietilaluminio (componente B)
tiene conforme al procedimiento de acuerdo con el invento
una función triple:

- 250
- a) reducción del tetracloruro de titanio en la obten-
ción del componente A, pudiendo emplearse el mono-
cloruro de dietilaluminio también como componente
del sesquicloruro de dietilaluminio;
 - b) tratamiento previo del componente A antes de la adi-
ción del cloruro alcalino en ausencia del monómero;
 - c) activación de la reacción del polímero en presencia
del monómero;

255 De los cloruros alcalinos se emplean para el pro-
cedimiento conforme al invento preferentemente el cloruro
sódico y el cloruro potásico. Las sales deben estar secas.
Su tamaño de partícula puede encontrarse en el amplio in-



406786

tervalo de 1 - 1000 μ , con preferencia de 30 - 400 μ .

260 Es sustancial para el procedimiento conforme al invento que el catalizador con contenido de tricloruro de titanio (componente A) sea tratado previamente, con anterioridad a la adición del cloruro alcalino (componente C), con monocloruro de dietilaluminio (componente B). Si se agrega

265 el cloruro alcalino directamente al catalizador con contenido de tricloruro de titanio, entonces se obtiene una proporción más alta del indeseable polimerizado atáctico. El tratamiento del componente A antes de la adición del cloruro alcalino se lleva a cabo con tan solo una cantidad pequeña de monocloruro de dietilaluminio. La relación molar entre el componente B y el componente A no debe sobrepasar en

270 esta fase de la obtención del catalizador el estrecho intervalo de 0,1 hasta 0,5, con preferencia de 0,2 hasta 0,3 a 1. El tratamiento previo se lleva a cabo a temperaturas de 20 C hasta 50 C como máximo, durante 10 a 300 minutos. Temperaturas más altas, tiempos más prolongados de tratamiento y una cantidad mayor de monocloruro de dietilaluminio, favorecen la producción de polimerizado atáctico. Después del tratamiento del catalizador con contenido de tricloruro de ti-

280 tanio con el monocloruro de dietilaluminio, tiene lugar, de acuerdo con el invento, la adición del cloruro alcalino (componente C). Una característica sustancial del procedimiento conforme al invento es la de que las cantidades de cloruro



406786

285 alcalino agregadas son tan solo pequeñas. La relación molar entre el componente C y el componente A debe ser, conforme al invento, de 0,1 hasta 0,5 a 1, con preferencia de 0,2 - 0,3 a 1. El tratamiento con cloruro alcalino tiene lugar ventajosamente a temperaturas de 20° hasta 50° C, durante 10 a 300 minutos.

290 El tratamiento en dos etapas del componente A con el componente B y el componente C tiene lugar, conforme al invento, en ausencia del monómero a polimerizar y en una atmósfera inerte.

295 Es sorprendente y no previsible para el experto el que, mediante un tratamiento en dos etapas de un catalizador con contenido de tricloruro de titanio (componente A) obtenido en condiciones especiales de la reacción, con monoclorigenio de dietilaluminio (componente B) en la primera etapa, y con cloruro alcalino (componente C) en la segunda etapa, siendo el orden de sucesión de importancia decisiva, se consiga por el procedimiento conforme al invento una elevación importante de la velocidad de la reacción en la polimerización de α -olefinas, sin que empeore la estereoespecificidad.

300 El contacto empleado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento ofrece ventajas sorprendentes frente a los contactos empleados en las memorias de las patentes británicas n.º 805.595 y 960.232. A igual temperatura de po-



406786

310 limerización e igual presión se observa, por un lado, una actividad más alta del contacto y, por otro lado, una estereoespecificidad mejorada. Debido a la actividad mejorada del contacto se pueden emplear para la polimerización, a efectos de alcanzar rendimientos iguales de espacio-tiempo, una concentración menor del contacto, con lo que se facilita sustancialmente la costosa renovación, o con lo que la misma renovación proporciona una mejor extracción de cenizas. Debido a la estereoespecificidad mejorada se obtienen conforme al procedimiento de acuerdo con el invento poli-olefinas de una dureza y rigidez mas elevadas.

320 Otra ventaja sustancial del procedimiento conforme al invento estriba en que se puede polimerizar a temperaturas más altas que en el procedimiento comparativo, si se quiere obtener las mismas proporciones atácticas. De ello resultan por un lado ventajas en cuanto a técnica de procedimiento, motivadas por la más facil evacuación del calor; entre otras cosas, se puede polimerizar, con una superficie de refrigeración igual, con un rendimiento mas alto de espacio-tiempo. Por otra parte se eleva todavía mas la actividad del contacto como consecuencia de esta elevación de la temperatura, de manera que se ponen especialmente fuerte de manifiesto las ventajas descritas más arriba.

330 Ejemplo 1

A) Obtención del componente A del catalizador con contenido

406786

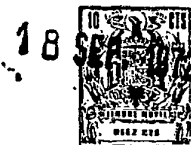


de tricloruro de titanio

335 En un recipiente agitador de 10 l se vierten, bajo exclu-
sión de aire y humedad, 1090 ml de una fracción hidrogenada
de bencina, exenta de oxígeno (punto de ebullición: 140 -
165 \pm C) y 550 ml de tetracloruro de titanio (5 moles), y a 0 \pm
C se agrega en el transcurso de 8 horas gota a gota, agitando
340 (250 r.p.m.) y bajo atmósfera protectora de nitrógeno, una so-
lución de 1111,2 g de sesquicloruro de etilaluminio (que con-
tiene 4,5 moles de monocloruro de dietilaluminio) en 3334 g de
la fracción de bencina. Sedimenta un precipitado fino de color
pardo rojizo. Después se sigue agitando durante 2 horas a 0 \pm C,
345 y seguidamente 12 horas a temperatura ambiente.

A continuación se calienta la suspensión durante 4
horas a 95 \pm C, agitando. Después de enfriar se decantan las
aguas madres sobrenadantes para lavar el catalizador precipi-
tado con contenido de tricloruro de titanio, y se lava dos ve-
350 ces con 2000 ml en cada caso de la fracción de bencina, y se
templa durante otras 10 horas a 110 \pm C. Las aguas madres se
vuelven a decantar otra vez y el catalizador sólido se mez-
cla con 5000 ml de la fracción de bencina. El contenido de ti-
tanio trivalente en la suspensión se determina con una solu-
355 ción de Ce (IV).

B) Tratamiento en dos etapas del componente A del catalizador con
contenido de tricloruro de titanio, con monocloruro de dietila-
luminio (componente B) y cloruro alcalino (componente C)



406786

360 En un recipiente agitador de 1 l se vierten, bajo ex-
clusión de aire y humedad, 250 ml de la suspensión de
catalizador con contenido de tricloruro de titanio ob-
tenido conforme a A, que contiene 250 milimoles de Ti^{III} ,
y a continuación se agrega a gotas en el transcurso de
10 minutos, a temperatura ambiente, una solución de 6,29
365 g de monocloruro de dietilaluminio (50 milimoles) en 19,8
g de la fracción de bencina, y seguidamente se agita du-
rante una hora a temperatura ambiente. Después se agre-
gan, agitando, 50 milimoles de cloruro sódico seco (= 2,92
g) en el transcurso de 1 minuto. Se comprueba con ello una
370 elevación de la temperatura de aproximadamente 12 C. A
continuación se vuelve a agitar otra hora a temperatura
ambiente (relación molar $Ti : Al : NaCl = 1 : 0,2 : 0,2$).

C) Polimerización de propileno a presión normal

375 En un recipiente agitador de 2 l, provisto de
termómetro y de tubo de alimentación de gas, se vierte,
bajo exclusión de aire y de humedad, 1 l de una fracción
hidrogenada de bencina, exenta de oxígeno (punto de ebu-
llición: 140 - 165 C), se lava con nitrógeno puro, y a
continuación se satura a 50 C con propileno, que contie-
380 ne aproximadamente 0,05 % en peso de hidrógeno. Después se
agregan 10 milimoles de monocloruro de dietilaluminio (=1,21
ml) y 5 milimoles de catalizador con contenido de $TiCl_3$
obtenido conforme a A y tratado posteriormente según B. La



406786

385 polimerización se inicia al cabo de pocos minutos. El
polimerizado se deposita en forma de sedimento fino. Me-
diante refrigeración se mantiene la temperatura a 50º C.
Se hace entrar todo el propileno con 0,05 % en peso de
hidrogeno, que es transformado en polimero por el siste-
ma de contacto. Al cabo de 5 horas se interrumpe la poli-
390 merización mediante la adición de 50 ml de isopropanol,
se agita durante 1 hora a 60º C, se extrae con agua ca-
liente, y despues se aspira en caliente. Después de un la-
vado concienzudo con disolvente caliente (bencina), así
como con acetona, y después de secarse en el vacio a 70º
395 C, se obtienen 106 g de polipropileno incoloro. El polime-
rizado tiene un peso aparente de 485 g/l y un valor η_{sp}/c
de 2,8 dl/g, medido en una solución al 0,1 % de decahidro-
naftalina a 135º C. La dureza a la penetración de una bo-
la asciende a 905 kp/cm² (DIN 53 456)

400 Para la determinación de la proporción soluble
(polipropileno atáctico) producido en la polimerización,
se procede primero a extraer durante 24 horas el polipro-
pileno insoluble con heptano hirviente, con lo que se ex-
traen 0,7 %, y segundo se concentran las aguas madres de
405 la suspensión del polímero y las soluciones de lavado me-
diante evaporación en el vacío, hasta que quedan deseca-
das. Se obtiene un residuo de 1,5 g (= 1,4 % con relación
al polimerizado total), es decir, que en total se han pro-



406786

ducido 2,1 % de partes solubles.

410 Ejemplo 2

Polimerización de propileno a presión normal

La polimerización del propileno se lleva a cabo con 5 milimoles del catalizador con contenido de tricloruro de titanio obtenido conforme al ejemplo 1A y tratado según el invento conforme al ejemplo 1B, en las condiciones de polimerización de acuerdo con el ejemplo 1C, si bien a una temperatura de polimerización de 58 \pm C. Se obtienen 135 g de polipropileno sólido incoloro de un valor η_{esp}/c de 2,1 dl/g, un peso aparente de 480 g/l y una dureza a la penetración de una bola, de 880 kp/cm². La parte soluble en las aguas madres asciende a 1,9 %. En la extracción del polipropileno sólido con heptano se comprueban 1,1 % de partes extraíbles.

420

Ejemplo 3

Polimerización de propileno a presión normal

La polimerización del propileno se repite de la manera indicada en el ejemplo 1C, a una temperatura de polimerización de 70 \pm C. Después del acabado se obtienen 182 g de polipropileno sólido ($\eta_{\text{esp}}/c = 1,7$ dl/g; peso aparente: 490 g/l; dureza a la penetración de una bola: 860 kp/cm²).

430

En las aguas madres se comprobó la existencia de 2,6 % partes solubles; la parte extraíble del polipropileno insoluble asciende a 2,0 %.

Ensayo de comparación 1

406786



435 En un ejemplo de comparación en el que el cata-
lizador con contenido de tricloruro de titanio obtenido con-
forme al ejemplo 1A no fué sometido al tratamiento en dos
etapas conforme al invento mediante monocloruro de dietil-
aluminio y cloruro sódico según el ejemplo 1B, se obtuvo, en
las condiciones de polimerización indicadas en el ejemplo 1C,
440 a una temperatura de polimerización de 58° C, un rendimiento
de 110 g de polipropileno insoluble en el agente de disper-
sión ($\eta_{\text{esp}}/c = 2,0$ dl/g; peso aparente: 482 g/l; dureza a la
penetración de una bola: 830 kp/cm²). En la determinación de
la parte soluble o respectivamente extraíble, tal como se ha
445 indicado en el ejemplo 1C, se comprobaron partes solubles en
un total de 3,9 % (2,3 % en las aguas madres 1,6 % mediante
extracción).

Ensayo de comparación 2

Polimerización de propileno a presión normal

450 La polimerización se lleva a cabo empleando el ca-
talizador con contenido de TiCl_3 obtenido conforme al ejemplo
1A, si bien no sometido al tratamiento según el ejemplo 1B,
de acuerdo con las condiciones de polimerización del ejemplo
1C, a una temperatura de polimerización de 70° C. Después del
455 acabado se obtienen 160 g de polipropileno sólido incoloro
($\eta_{\text{esp}}/c = 1,8$ dl/g; peso aparente: 470 g/l; dureza a la pe-
netración de una bola: 800 kp/cm²).

En las aguas madres se comprobó una parte soluble



406786

450 de 4,0 %; la parte extraíble del propileno insoluble ascien
de a 2,7 %.

Ensayo de comparación 3

Polimerización de propileno a presión normal

465 En otro ensayo de comparación se modificó el trata-
tamiento en dos etapas conforme al invento del componente A
del catalizador con contenido de tricloruro de titanio median
te monocloruro de dietilaluminio y cloruro sódico, en ausen-
cia del monómero (propileno) y conforme al ejemplo 1B, en el
sentido de que en la primera etapa se llevó a cabo el trata-
470 miento con cloruro sódico, y en la segunda etapa, con monclo-
ruro de dietilaluminio. El rendimiento en la polimerización
del propileno conforme al ejemplo 1C, a una temperatura de po-
limerización de 58 \pm C ($\eta_{\text{esp}}/c = 2,2$ dl/g; peso aparente: 450
g/l; dureza a la penetración de una bola: 810 kp/cm 2 (DIN
53 456)), asciende entonces a 108 g de polimerizado incoloro.
475 La determinación de las partes extraíbles con heptano dió co-
mo resultado 2,1 %, y en las aguas madres se comprobó una par-
te soluble de 3,0 %, de modo que en total se ha producido 5,1
% de parte solubles.

Ensayo de comparación 4

480 A) Tratamiento en una etapa del componente A del catalizador
con contenido de tricloruro de titanio obtenido conforme
al ejemplo 1A, con cloruro sódico (componente C)

En un recipiente agitador de 0,5 l se vierten, bajo



406786

485 exclusión de aire y humedad, 125 ml de la suspensión de
catalizador con contenido de tricloruro de titanio obteni-
do conforme al ejemplo 1A, que contiene 125 milimoles
de Ti^{III} , y después se agregan en el transcurso de 1 mi-
nuto, agitando, 25 milimoles de cloruro sódico seco (= 1,46
g). A continuación se agita durante 1 hora a temperatura am-
490 biente (relación molar $Ti : NaCl = 1 : 0,2$).

B) Polimerización de propileno a presión normal

La polimerización del propileno se lleva a cabo
con el catalizador con contenido de tricloruro de titanio
obtenido conforme a A, en las condiciones indicadas en el
495 ejemplo 1C, a una temperatura de polimerización de 58 \pm C.
Después del acabado se obtienen 104 g de polipropileno sólido ($\eta_{esp/c} = 1,9$ dl/g; peso aparente: 455 g/l; dureza
a la penetración de una bola: 805 kp/cm²).

En las aguas madres se comprobó una parte solu-
500 ble de 3,4 %; la parte extraíble del polipropileno sólido
asciende a 2,2 %.

Ensayo de comparación 5

A) Tratamiento en una etapa del componente A del catalizador
con contenido de tricloruro de titanio obtenido conforme
505 al ejemplo 1A, con monocloruro de dietilaluminio (compo-
nente B)

En un recipiente agitador de 0,5 l se vierten,
bajo exclusión de aire y humedad, 125 ml de la suspensión

18 SEP 1972

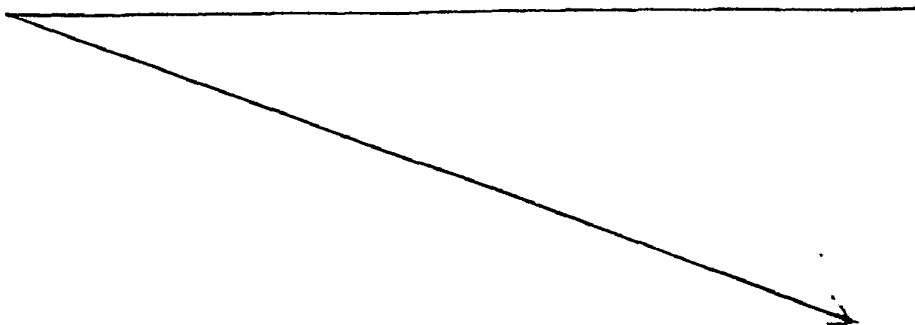


406786

510 del catalizador con contenido de tricloruro de titanio
obtenido conforme al ejemplo 1A, que contiene 125 mili-
moles de Ti^{III} , y después se agrega a gotas en el trans-
curso de 5 minutos, agitando a temperatura ambiente, una
solución de 3,15 g de monocloruro de dietilaluminio (25
515 milimoles) en 9,9 g de la fracción de bencina, agitándose
seguidamente durante 1 hora a temperatura ambiente (rela-
ción molar $Ti : Al = 1 : 0,2$).

B) La polimerización del propileno se lleva a cabo con el ca-
talizador con contenido de tricloruro de titanio obtenido
según A, en las condiciones indicadas en el ejemplo 1C, a
520 una temperatura de polimerización de 58 \pm C. Después del aca-
bado se obtienen 115 g de polipropileno sólido ($\eta_{esp}/c =$
2,2 dl/g; peso aparente: 470 g/l; dureza a la penetración
de una bola: 825 kp/cm²). En las aguas madres se comprobó
una parte sólida de 2,5 %; la parte extraíble del polipro-
525 pileno sólido asciende a 2,3 %.

Los resultados de los ensayos en la polimeriza-
ción de propileno de los ejemplos 1 - 3 y de los ensayos
de comparación 1 - 5, han sido recopilados en la Tabla 1:





406786

530 Tabla 1: Polimerización de propileno a presión normal (2 l de agente dispersante 5 milimoles de catalizador con contenido de Ti, 10 milimoles de $Al(C_2H_5)_2 Cl$, 5 horas

| | Tratamiento conforme al invento del catalizador con contenido de $TiCl_3$ obtenido según el ejemplo 1 A | Temperatura de polimerización | Rendimiento de polipropileno insoluble en g | Parte soluble en las aguas madres, en % | |
|-----|---|---|---|---|-----|
| 535 | | | | | |
| | Ejemplo 1C | si | 50 | 106 | 1.4 |
| 540 | Ejemplo 2 | si | 58 | 135 | 1.9 |
| | Ejemplo 3 | si | 70 | 182 | 2.6 |
| | Ejemplo de comparación 1 | no (ningun tratamiento) | 58 | 110 | 2.3 |
| 545 | Ejemplo de comparación 2 | no (ningun tratamiento) | 70 | 160 | 4.0 |
| 550 | Ejemplo de comparación 3 | no (el catalizador con contenido de $TiCl_3$ se trató en la primera etapa con $NaCl$ y después con $Al(C_2H_5)_2 Cl$) | 58 | 108 | 3.0 |
| 555 | Ejemplo de comparación 4 B | no (el catalizador con contenido de $TiCl_3$ se trató exclusivamente con el componente C ($NaCl$)) | 58 | 104 | 3.4 |
| 560 | | | | | |
| 565 | Ejemplo de comparación 5 B | no (el catalizador con contenido de $TiCl_3$ se trató exclusivamente con el componente B ($Al(C_2H_5)_2 Cl$)) | 58 | 115 | 2.5 |



406786

570

Tabla 1: Polimerización de propileno a presión normal (2 l de agente dispersante 5 milimoles de catalizador con contenido de Ti, 10 milimoles de Al (C₂H₅)₂Cl, 5 horas) (continuación)

| | Parte extraíble en % | Parte soluble total en % | η_{sp}/c dl/g | Peso aparente g/l | Dureza a la penetración de una bola kp/cm ² | |
|-----|----------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|--|-----|
| 575 | Ejemplo 1C | 0.7 | 2.1 | 2.8 | 485 | 905 |
| | Ejemplo 2 | 1.1 | 3.0 | 2.1 | 480 | 880 |
| | Ejemplo 3 | 2.0 | 4.6 | 1.7 | 490 | 860 |
| 580 | Ejemplo de comparación 1 | 1.6 | 3.9 | 2.0 | 482 | 830 |
| | Ejemplo de comparación 2 | 2.7 | 6.7 | 1.8 | 470 | 800 |
| 585 | Ejemplo de comparación 3 | 2.1 | 5.1 | 2.1 | 450 | 810 |
| 590 | Ejemplo de comparación 4 B | 2.2 | 5.6 | 1.9 | 455 | 805 |
| | Ejemplo de comparación 5 B | 2.3 | 4.8 | 2.2 | 470 | 825 |



406786

Ejemplo 4

595 A) Tratamiento en dos etapas del componente A del catalizador con contenido de tricloruro de titanio, con monocloruro de dietilaluminio (componente B) y cloruro potásico (componente C)

600 El tratamiento en dos etapas se lleva a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1B, si bien en lugar de 50 milimoles de cloruro sódico se emplean 50 milimoles de cloruro potásico (= 3,73 g) (Ti : Al : KCl = 1: 0,2 : 0,2).

B) Polimerización de propileno a presión normal

605 La polimerización del propileno se lleva a cabo con el catalizador con contenido de tricloruro de titanio obtenido conforme a A, en las condiciones indicadas en el ejemplo 1C, a una temperatura de polimerización de 70° C. Después del acabado se obtienen 183 g de polipropileno sólido ($\eta_{\text{esp}}/c = 2,0$ dl/g; peso aparente: 450 g/l; dureza a la penetración de una bola: 850 kp/cm²). En las aguas madres se comprobó una parte soluble de 2,4 %; la parte extraíble del polipropileno sólido, asciende a 2,2 %.

610

Ejemplo 5

615 Polimerización de propileno bajo presión

En una caldera esmaltada de 150 l, dotada de agitador, calefacción por camisa y tubo de alimentación de gas, y precaldeada a 60° C, se vierten, bajo exclusión cuidadosa de



406786

620 oxígeno del aire y humedad, 70 l de la fracción hidrogenada de bencina exenta de oxígeno y de un punto de ebullición de 140 a 165 \pm C, saturándose con propileno, después de lo cual se agrega, bajo atmósfera de N₂, una solución de 84,5 g de monocloruro de dietilaluminio (= 700 milimoles) en 253,5 g de la fracción de bencina.

625 Después de agitar durante 10 minutos se agregan 140 milimoles (= 140 ml) de la suspensión del catalizador con contenido de tricloruro de titanio obtenido conforme al ejemplo 1A y tratado de acuerdo con el invento según el ejemplo 1B. La polimerización se inicia al cabo de pocos minutos. Después de haberse establecido rápidamente una presión de 1,5 atmósferas manométricas (al cabo de 15 minutos) se introduce tal cantidad de propileno, que contiene 0,15 % en volumen de hidrógeno, que esta presión se mantiene constante. La temperatura de la polimerización se pone a 65 \pm C mediante refrigeración. Al cabo de un tiempo de polimerización de 12 horas se interrumpe

630 la polimerización mediante la adición de 1,4 l de isopropanol. La mezcla de la reacción se agita durante 2 horas a 60 \pm C, a continuación se remueve 3 veces, cada una de ellas con 30 l de agua, y se separa la capa acuosa. Después de la filtración

635 se somete el sólido durante 12 horas a una destilación de vapor de agua [adición de 0,05 % en peso de un emulgente (ácido estárico etoxilado)]. Después de filtrada la suspensión acuosa y secada en el vacío, se obtienen 28,7 kg de polipropileno

640



406786

645 incoloro ($\eta_{\text{esp}}/c = 3,0$ dl/g; peso aparente: 450 g/l; dureza a la penetración de una bola: 850 kp/cm²). Esto corresponde a un rendimiento de contacto de 205 g de polipropileno por 1 milimol de Ti.

650 La parte soluble en las aguas madres y la parte extraíble del propileno sólido insoluble se determinan de la manera indicada en el ejemplo 1C. La parte soluble en las aguas madres ascendió a 3,0 % en peso. Mediante extracción se sacan 1,3 %, de modo que la totalidad de la parte soluble asciende a 4,3 % en peso.

655 En un ensayo de comparación se polimerizó propileno en las mismas condiciones, empleando el catalizador con contenido de tricloruro de titanio obtenido conforme al ejemplo 1A, si bien no tratado de acuerdo con el ejemplo 1B. El rendimiento del contacto ascendió a 185 g de polipropileno por 1 milimol de Ti, la parte soluble en las aguas madres, 660 a 3,2 % en peso, y la parte extraíble, a 3,5 % en peso.

Ejemplo 6

Polimerización del 4-metilpenteno-(1)

665 La polimerización se llevó a cabo en las condiciones de reacción indicadas en el ejemplo 1C, a una temperatura de polimerización de 55± C. 200 g de 4-metilpenteno-(1) se agregaron a gotas en el transcurso de 3 horas, y seguidamente se agitó durante 2 horas a 55± C. Después del acabado se obtuvieron 190 g de polímero. En las aguas madres se comprobó



406786

la parte soluble muy pequeña de 0,7 %.

670

Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el número P 21 47 654.0 y tiene la prioridad de fecha 24 septiembre de 1971 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión de Paris.

675

REIVINDICACIONES

=====

680

1).- Procedimiento para la polimerización de α -olefinas de la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R representa una cadena alifática de hidrocarburos con 1 a 8 átomos de carbono, no sustituida o sustituida por radicales alcohol, y de mezclas de estas α -olefinas entre sí, sin o con etileno, ascendiendo el contenido de una de las α -olefinas en la mezcla a por lo menos 95 % en peso, así como para la polimerización en bloque de estas α -olefinas sin o con etileno, ascendiendo el contenido de etileno hasta 25 % en peso, en suspensión y empleando un sistema de catalizador consistente en:

685

690

Componente A : el producto sólido de reacción con contenido de titanio obtenido mediante la reacción de tetracloruro de titanio con monocloruro de dietilaluminio o respectivamente sesquicloruro de etilaluminio en un hidrocarburo inerte como disolvente, a temperaturas de -20 hasta +20° C y en una relación molar Al-Ti entre el monocloruro de dietilaluminio y el

406786



695 tetracloruro de titanio de 0,6 hasta 1,6, agregándose el
compuesto orgánico de aluminio al $TiCl_4$, después de lo cual
se separan los productos solubles de la reacción, se lavan
los productos sólidos de la reacción con el disolvente, y a
continuación se someten a un tratamiento térmico a tempera-
turas de 60 a 150 $^{\circ}$ C;

700 Componente B: monocloruro de dietilaluminio, y
componente C: cloruros alcalinos
regulándose eventualmente el peso molecular con hidrógeno a
temperaturas de 20 a 75 $^{\circ}$ C y bajo presiones inferiores a 50
atmósferas manométricas, caracterizado porque, en ausencia
705 de los monómeros, el producto sólido de la reacción con con-
tenido de titanio (componente A) se trata previamente, con
anterioridad a la adición del cloruro alcalino, con preferen-
cia cloruro sódico y/o cloruro potásico (componente C), con
monocloruro de dietilaluminio (componente B).

710 2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque la relación molar entre el componente
B y el componente A asciende, en el tratamiento previo en au-
sencia del monómero, a 0,1 hasta 0,5 a 1.

715 3).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque la relación molar entre el componente
B y el componente A asciende, en el tratamiento previo en au-
sencia del monómero, a 0,2 hasta 0,3 a 1.

4) Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,



406786

720 caracterizado porque la relación molar entre el cloruro alcalino (componente C) y el componente A asciende a 0,1 hasta 0,5 a 1.

5).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre el cloruro alcalino (componente C) y el componente A asciende a 0,2 hasta 0,3 a 1.

725 6).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento previo con el componente B y el componente C se lleva a cabo en ausencia del monómero, en cada caso a temperaturas de 20 a 50° C y durante 10 a 300 minutos.

730 7).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre el compuesto orgánico de aluminio y el catalizador con contenido de tricloruro de titanio es en presencia del monómero superior a 1 : 1.

735 8).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar entre el compuesto orgánico de aluminio y el catalizador con contenido de tricloruro de titanio es en presencia del monómero de 1,5 a 5 : 1.

740 9).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como componente A se utiliza un producto de la reacción entre tetracloruro de titanio y

A large, stylized handwritten signature or mark, possibly the letter 'A', located at the bottom left of the page.



406786

745 monocloruro de dietilaluminio o respectivamente sesquicloruro de etilaluminio, en cuya obtención se ha observado una relación molar Al : Si de 0,8 hasta 1,1.

10).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo a temperaturas de 50 hasta 70º C.

750 11).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo bajo presiones inferiores a 25 atmósferas manométricas.

755 12).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para la polimerización se utilizan, como α -olefinas, propileno, buteno-(1), penteno-(1), 3-metilbuteno-(1), 4-metilpenteno-(1) ó 3-metilpenteno-(1).

13).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque para la copolimerización en bloque se emplea propileno y hasta 25 % en peso de etileno.

760 14).- "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE α -OLEFINAS"

Esta memoria consta de 30 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 18 de septiembre de 1.972