

Δ1 410782 760101 C 08 F 4/160.

PATENTE DE INVENCION

B N 79.

410782

F. C. 28-2-75



Int. Cl.<sup>2</sup> C02L//C09J

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CERAS ATACTICAS DE  
POLIOLEFINAS.--

*Solicitante:* NAPHTACHIMIE, Société Anonyme, entidad francesa,  
residente en 203, rue du Faubourg, Saint Honoré,  
75 Paris 8<sup>e</sup>, Francia.--

La presente invención tiene por objeto un procedi-  
miento para la fabricación de ceras atácticas de poliolefi-  
nas por polimerización del propileno eventualmente adiciona-  
da de otras olefinas; la invención se refiere igualmente a  
5. las ceras obtenidas según este procedimiento.

- 2 -  
410782



- Se conoce fabricar ceras de polipropileno según una técnica de polimerización denominada "baja presión" que consiste en polimerizar el propileno en el seno de un disolvente hidrocarbonado saturado y en presencia de ciertos sistemas hidrocarbonado saturado y en presencia de ciertos sistemas catalíticos del tipo Ziegler constituidos por un compuesto soluble o finamente dividido de un metal pesado y un compuesto organometálico. Las ceras de polipropileno preparadas según esta técnica pueden poseer una cristalinidad mas o menos grande, según la naturaleza del sistema catalítico puesto en juego. Entre las diferentes variedades de ceras, las que poseen una cristalinidad media o baja, generalmente denominadas ceras "atácticas", ofrecen posibilidades de aplicaciones industriales extensas.
- 5.
- 10.
15. En el curso de la fabricación de estas ceras atácticas, se forman igualmente polímeros cristalinos de un peso molecular generalmente mas elevado que el de las ceras en cantidades mas o menos importantes. Estos polímeros cristalinos permanecen en suspensión en el disolvente hidrocarbonado saturado, contrariamente a las ceras atácticas que están allí disueltas y provocan una heterogeneidad importante en las ceras tras evaporación del disolvente y refrigeración; entonces es necesario separarles, pero esta separación es generalmente difícil debido a la naturaleza mas o menos cohesiva de estos polímeros cristalinos en suspensión en la solución viscosa de las ceras atácticas. Resulta de estas dificultades que la separación de los polímeros cristalinos es generalmente incompleta, lo que perjudica a la vez a la calidad de las ceras atácticas así preparadas y al rendimiento de su fabricación.
- 20.
- 25.
- 30.

410782

19



5. Por otra parte, en el transcurso de la fabricación de estas ceras atácticas, se forman frecuentemente polímeros oleaginosos en cantidades bastante importantes. Estos aceites presentan el inconveniente de ser difícilmente separables de las ceras atácticas y de perjudicar la calidad de estas últimas.

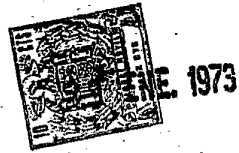
10. La solicitante ha encontrado ahora que es posible fabricar, por polimerización del propileno o de mezclas de propileno y otras olefinas tales como el etileno y/o el buteno-1, ceras atácticas de poliolefinas prácticamente exentas a la vez de polímeros oleaginosos y de polímeros cristalinos insolubles en caliente en los disolventes hidrocarbonados, lo que permite suprimir las separaciones difíciles evocadas anteriormente; el procedimiento de la invención se caracteriza igualmente por una productividad muy elevada en ceras con relación al catalizador utilizado, lo que permite evitar la eliminación de los restos catalíticos tras polimerización.

15. La invención tiene por tanto por objeto un procedimiento para la fabricación de ceras atácticas de poliolefinas por polimerización, bajo baja presión y en el seno de un disolvente hidrocarbonado, de propileno eventualmente adicionado con otras olefinas de fórmula  $CH_2 = CHR$  en la que R es hidrógeno o un radical alquilo de 2 a 8 átomos de carbono, estas otras olefinas se utilizan en proporciones inferiores al 30 % en peso y, preferentemente, inferiores al 10 % en peso con relación al propileno, y a continuación separación de las ceras del disolvente, la polimerización se efectúa en presencia de un sistema catalítico constituido:

20. - por una parte, como catalizador, por un compuesto sólido del magnesio y un metal de transición de los sub-grupos IVA,

25. 30.

410782



Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, este catalizador se obtiene por reacción a) del magnesio metálico, b) de un compuesto del citado metal de transición y c) de un halogenuro de alquilo,

5. - y por otra parte, como co-catalizador, por uno o varios compuestos organometálicos de los metales de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos.

10. Catalizadores que convienen en el procedimiento de la invención están principalmente descritos en el solicitud de patente francesa nº 70 43628 del 4 de diciembre de 1970 y en la solicitud de patente francesa nº 71 23861 del 30 de Junio de 1971.

15. Los metales de transición de los sub-grupos IVA, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, que entran en la constitución de los catalizadores, están constituidos por el titanio, el vanadio, el cromo, el circonio, el niobio, el molibdeno, el hafnio, el tántalo, el tungsteno, el torio y el uranio.

20. Los catalizadores utilizados se preparan preferentemente a partir de compuestos de metales de transición de fórmula general  $TiX_{4-m}(OR)_m$ , en la que Ti representa un átomo de titanio, X representa un átomo de halógeno, generalmente el cloro, R representa un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono y m representa un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 4. Se ha observado que los catalizadores derivados de compuestos del titanio que responden a la fórmula precedente, en la que m puede tomar cualquier valor de 1 a 4, siendo preferentemente sin embargo este valor comprendido entre 1,5 y 2,5, son particularmente ventajosos debido a que conducen a la formación,

25.

30.

410782



1973

con una productividad elevada con relación al catalizador utilizado, de ceras atácticas prácticamente exentas de polímeros cristalinos.

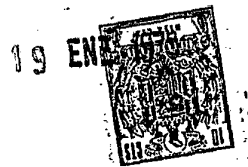
5. Los compuestos organometálicos de los metales de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos, utilizados como co-catalizadores, estas constituidos preferentemente por compuestos organoaluminicos de fórmula media  $AlR_nX_{3-n}$ ; en la que R representa un agrupamiento alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo estar reemplazada una parte de estos agrupamientos alquilos por átomos de hidrógeno, X representa un halógeno, generalmente el cloro, y n representa un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3.
- 10.

15. En la realización del procedimiento según la invención, la cantidad de catalizador es tal que la concentración del medio reaccional en compuesto de metal de transición está comprendida ventajosamente entre 0,5 y 2 milimoles por litro de disolvente. El co-catalizador se introduce en cantidades tales que la relación atómica:

20. Metal del co-catalizador/metal de transición del catalizador esté comprendida, ventajosamente, entre 2 y 10 y, preferentemente, comprendida entre 3 y 5.

25. El disolvente hidrocarbonado saturado en el que se efectúa la polimerización está constituido por uno o varios hidrocarburos tales como disolventes del petróleo líquidos en las condiciones de la polimerización. Hidrocarburos parafínicos, tales como el n-heptano o fracciones de petróleo esencialmente constituidas por parafinas que posean de 6 a 8 átomos de carbono, convienen particularmente bien en el procedimiento de la invención porque son buenos disolventes de
- 30.

- 6 -  
410782



las ceras atácticas.

La polimerización según el procedimiento de la invención se efectúa bajo una presión generalmente inferior a 20 bares y a una temperatura comprendida entre 40 y 150°C.

5. Cuando la polimerización se ha efectuado en presencia de una o varias olefinas diferentes del propileno solo, es posible introducir en el reactor bién una mezcla de composición constante de propileno y de la o de las otras olefinas, bién hacer variar la composición de esta mezcla en el transcurso de la polimerización. Es posible actuar sobre el peso molecular medio del polímero formado, por una parte haciendo variar la concentración de las sustancias catalíticas en el disolvente y, por otra parte, utilizando, en el transcurso de la polimerización, un limitador de cadenas tal como el hidrógeno
10. introducido en el medio reaccional en proporciones moleculares, con relación a las olefinas a polimerizar, comprendidas entre 10 y 80 %. La utilización de un limitador de cadenas es particularmente recomendada cuando la polimerización se efectúa únicamente con propileno; por el contrario, cuando
15. la polimerización se efectúa con propileno acompañado de otras olefinas, la adición de un limitador de cadenas no es generalmente necesaria, la presencia de olefinas diferentes al propileno favorece la limitación de las cadenas.
- 20.

25. La polimerización se detiene cuando la cantidad de ceras a formar se alcance; con el fin de facilitar la agitación en el transcurso de la polimerización, es sin embargo recomendable no sobrepasar una concentración en ceras disueltas en el disolvente reaccional del orden de 500 g/l de disolvente.

30. Las ceras atácticas obtenidas forman con el disol-

410782

19



vente una solución perfectamente homogénea y puede extraerse del reactor por simple escurrido. Las ceras se desembarazan a continuación del disolvente, por ejemplo por destilación o por "stripping" con vapor de este último.

5.

Las ceras atácticas así obtenidas contienen generalmente menos de 100 partes por millón (ppm) de titanio y no necesitan por este hecho tratamiento de purificación con vistas a la eliminación de los restos catalíticos. Pueden por tanto utilizarse generalmente directamente en aplicación.

10.

Las ceras atácticas fabricadas según el procedimiento de la invención se presentan en forma de sustancias plásticas, homogéneas y blancas. Su densidad específica está comprendida entre 0,85 y 0,90 g/cm<sup>3</sup> a 20°C. Su punto de fusión pastoso está comprendido entre 90 y 135°C. La fracción de

15.

estas ceras extraída por el n-heptano hirviendo es en general prácticamente del 100 %; en cualquier caso es siempre superior al 95 %. Su cristalinidad determinada por espectrometría infra-roja es generalmente inferior al 15 % y frecuentemente no sobrepasa del 10 %. Su masa molecular está comprendida entre 10.000 y 200.000; frecuentemente es próxima a 50.000.

20.

Debido a sus propiedades, estas ceras atácticas pueden utilizarse en aplicaciones industriales diversas, principalmente en la fabricación de adhesivos.

#### EJEMPLO 1

25.

a/ Preparación del catalizador.

En un reactor de acero inoxidable de 5 litros, provisto de una agitación mecánica y de un dispositivo de calentamiento o de refrigeración por circulación de un fluido en una doble camisa, se introducen sucesivamente, bajo atmósfera de nitrógeno:

30.

410782



- 12,2 g (500 milimoles) de magnesio en polvo,
- 24 g (125 milimoles) de tetracloruro de titanio,
- 1,3 g de yodo,
- y n-heptano anhidro hasta un volumen de 800 ml.

5. Se lleva el conjunto a 75°C. El reactor se cierra, y se introducen en el, progresivamente, en 2 horas aproximadamente, 93 g (1 mol) de cloruro de n-butilo. El medio reaccional se mantiene a continuación 1 hora a 90°C bajo agitación.

10. Se recoge un precipitado pardo-negro que se lava con varias recogidas por n-heptano. Su composición ponderal es la siguiente:

Ti: 10,3 % Mg: 19,2 % Cl: 70,5 %

b) Polimerización del propileno.

15. Se purga con nitrógeno un reactor de acero inoxidable de 5 litros del mismo tipo que el descrito en a/; se introducen en él, bajo una corriente de nitrógeno, 2 litros de n-heptano, 0,96 g (8 milimoles) de monoclorodietilaluminio y 0,93 g de un catalizador preparado en a/, que corresponde a 2 miliatomos-gramo de titanio. El medio reaccional se

20. lleva a 80°C, se introducen en el propileno gaseoso de manera que se mantenga en el reactor una presión de 5 bares, durante 3 horas 30. En el transcurso de la polimerización se introducen en pequeñas cantidades hidrógeno que representan, en total un volumen de 6 l normales.

25. Tras extracción del polímero obtenido por simple escurrido de la solución y evaporación del disolvente, se recogen 900 g de una cera atáctica soluble al 98 % en n-heptano hirviente. Su peso molecular medio es de 42.000.

30.

410782



EJEMPLO 2

a/ Preparación del catalizador.

5. En un reactor de acero inoxidable de 5 litros, provisto de una agitación mecánica y de un dispositivo de calefacción o de refrigeración, se introducen sucesivamente bajo atmósfera de nitrógeno y a la temperatura ambiente:

- 24,3 g (1.000 mMoles) de magnesio en polvo,
- 35,55 g (125 mMoles) de titanato de n.propilo,
- 23,75 g (125 mMoles) de tetracloruro de titanio,
- 10. - y n-heptano con el fin de completar el volumen a 800 ml.

El medio reaccional se lleva a 80°C bajo agitación. Se introducen entonces, por medio de una bomba, 185 g (2 mMoles) de cloruro de n-butilo en 6 horas. El medio reaccional se mantiene a continuación media hora a 90°C.

15. El precipitado pardo-negro obtenido tiene la composición ponderal siguiente:

Ti: 8 % Mg: 16 % Cl: 57 % Restos orgánicos: 19 %

b/ Polimerización del propileno.

20. Se purga con nitrógeno un reactor de acero inoxidable de 5 litros del mismo tipo que el descrito en a/. Se introducen a continuación, bajo corriente de nitrógeno, 2 litros de n-heptano, 0,91 g (8 milimoles) de trietilaluminio y 1,20 g del catalizador preparado en a/ que corresponden a 2 miliatomos-gramo de titanio. El medio reaccional se lleva a 80°C se introducen 6 l normales de hidrógeno, y a continuación propileno gaseoso con el fin de que la presión total del reactor permanezca igual a 10 bares durante 2 horas.

25. El polímero se extrae del reactor por simple escurrido. Tras evaporación del disolvente, se recogen 850 g de una cera atáctica de polipropileno, soluble al 99 % en

30.



19 ENE. 1973

410782

n-heptano hirviendo, de masa molecular media 30.000 y con menos de un 10 % de grado de cristalinidad medido por espectroscopia infra-roja.

EJEMPLO 3

5.

a/ Preparación del catalizador.

Se opera como en el ejemplo 2 a/, con la diferencia de que se utilizan 71,1 g (250 mmoles) de titanato de n-propilo en lugar de la mezcla equimolecular de tetracloruro de titanio y de titanato de n-propilo.

10.

Tras lavado con n-heptano, el precipitado pardo-negro obtenido tiene la composición ponderal siguiente:

Ti: 8,3 % Mg: 15,7 % Cl: 46,4 % Restos orgánicos: 29,6%

b/ Polimerización del propileno.

15.

Las condiciones de polimerización son idénticas a las descritas en el ejemplo 2 b/. El sistema catalítico comprende 1,15 g de catalizador preparado en 3 a/, que corresponde a 2 miliátomos-gramo de titanio y 0,96 g (8 milimoles) de monoclorodietilaluminio. Tras 2 horas de polimerización, se obtienen 400 g de una cera atáctica de polipropileno, soluble al 96 % en n-heptano hirviendo, de masa molecular media 46.000 y de menos de 15 % de grado de cristalinidad medido por espectroscopia infra-roja.

20.

EJEMPLO 4

25.

a/ Preparación del catalizador.

Se opera como en el ejemplo 2 a/.

b/ Polimerización de una mezcla propileno-etileno al 20 % en peso de etileno.

30.

Se opera según las condiciones generales descritas en el ejemplo 2 b/. El sistema catalítico está formado por 0,91 g (8 milimoles) de trietilaluminio y 0,90 g del compuesto



sólido descrito en el ejemplo 2 a/ que corresponde a 1,5 miliátomos-gramo de titanio.

- 5. Tras haber llevado el medio reaccional a 80°C, se introducen 2 litros normales de hidrógeno y a continuación la mezcla propileno-etileno al 20 % en peso de etileno con un caudal de 160 g/h durante 6 horas. Se recuperan por escurrido del reactor 900 g de una cera atáctica de peso molecular medio 60.000, completamente soluble en n-heptano hirviente. La composición de esta cera determinada por espectroscopia infra-roja es la de un copolímero estadístico propileno-etileno al 20 % de etileno en peso.

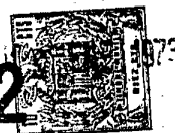
EJEMPLO 5

- a/ Preparación del catalizador.  
Se opera como en el ejemplo 2 a/.
- 15. b/ Polimerización de una mezcla propileno-buteno-1 al 5 % en peso de buteno-1.  
Se opera como en el ejemplo 4 b/, con la diferencia de que se introducen en el reactor una mezcla de propileno y de buteno-1 al 5 % en peso de buteno-1 en lugar de la mezcla de propileno y de etileno.
- 20. Tras 4 horas de polimerización bajo 5 bares, se recuperan por escurrido 470 g de una cera atáctica de masa molecular media 58.000, soluble al 99 % en n-heptano hirviente. Su estructura determinada por espectroscopia infra-roja es la de un copolímero estadístico propileno-buteno-1.

N O T A

- 25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
- 30.

410782



- ren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 20 de Enero de 1.972, bajo el número PV.72 01829; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que
5. conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CERAS ATACTICAS DE POLIOLEFINAS; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para la obtención de ceras atácticas de poliolefinas, caracterizado porque comprende la polimerización, bajo baja presión y en el seno de un disolvente hidrocarbonado, de propileno eventualmente adicionado con otras olefinas de fórmula  $CH_2 = CHR$ , en la que R es el hidrógeno o un
15. radical alquilo de 2 a 8 átomos de carbono, siendo utilizadas estas olefinas diferentes en proporciones inferiores al 30 % en peso y, preferentemente, inferiores al 10 % en peso con relación al propileno, a continuación separación de las ceras y del disolvente, efectuándose la polimerización en presencia
20. de un sistema catalítico compuesto: - por una parte, como catalizador, por un compuesto sólido del magnesio y de un metal de transición de los sub-grupos IVa, Va y VIa de la clasificación periódica de los elementos, obteniéndose este catalizador por reacción, a) del magnesio metálico, b) de un compuesto del
25. citado metal de transición y c) de un halogenuro de alquilo, - y por otra parte, como co-catalizador, por uno o varios compuestos organometálicos de los metales de los grupos II y III de la clasificación periódica de los elementos.
30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se prepara a partir de un com-

410782



5. puesto de un metal de transición de fórmula  $TiX_{4-m}(OR)_m$ , en la que Ti representa un átomo de titanio, X representa un átomo de un halógeno, generalmente el cloro, R un radical alquilo que puede contener de 2 a 8 átomos de carbono y m un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 0 a 4.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador se prepara a partir de un compuesto del titanio de fórmula  $TiX_{4-m}(OR)_m$  en la que m puede tomar cualquier valor comprendido entre 1 y 4 y, preferentemente, comprendido entre 1,5 y 2,5.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el co-catalizador está constituido por un compuesto organoaluminico de fórmula media  $AlR_nX_{3-n}$ , en la que R representa un agrupamiento alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo estar reemplazada una parte de los agrupamientos alquilo por átomos de hidrógeno, X es un átomo de halógeno, generalmente el cloro, y n es un número entero o fraccionario que puede tomar cualquier valor de 1 a 3.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se utiliza en cantidad tal que la concentración del medio reaccional en compuesto de metal de transición esté comprendida entre 0,5 y 2 milimoles por litro de disolvente y el co-catalizador se introduce en cantidad tal que la relación atómica: Metal del co-catalizador/metal de transición del catalizador esté comprendida entre 2 y 10 y, preferentemente, comprendida entre 3 y 5.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa bajo una presión inferior a 20 bares y a una temperatura comprendida entre
30. *ME*



410782

40 y 150°C, en el seno de un disolvente constituido por un hidrocarburo parafínico tal como el n-heptano o por fracciones de petróleo esencialmente constituidas por parafinas de 6 a 8 átomos de carbono.

5.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las ceras atácticas fabricadas se presentan en forma de sustancias plásticas homogéneas y blancas, que poseen una masa específica comprendida entre 0,85 y 0,90 g/cm<sup>3</sup> a 20°C, un punto de fusión pastosa comprendida entre 90 y

10.

135°C, en peso molecular medio, en número, comprendido entre 10.000 y 200.000, una cristalinidad, determinada por espectroscopia a los rayos infra-rojos, inferior al 15 %, y siendo tales que la fracción extraída por el n-heptano hirviente, es superior al 95 %.

15.

8.- Procedimiento para la obtención de ceras atácticas de poliolefinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid,

19 ENE. 1973

NAPHTACHIMIE, Société Anonyme.-

J. GOMEZ ACEBO Y MUDRY  
Ingenieros de Minas y Geología

*ACE*