

3.^a COPIA

440555

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 780

CLASIFICACION	B22 F

Memoria Descriptiva

sobre:

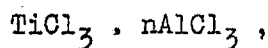
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPONENTES
CONTENIENDO TITANIO.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en: 6700 Ludwigshafen, República
Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un componente conteniendo titanio, modificado de un catalizador destinado para la polimerización de d-monoolefinas con 3 a 6 átomos de carbono según el método Ziegler-Natta, moliendo en seco

5.

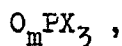
(a) un compuesto conteniendo titanio de la fórmula general



10.

en la que n representa un número entre 0 y 0,7 y

(b) un compuesto conteniendo fósforo de la fórmula general



15.

en la que

m significa 0 ó 1,

X significa R, OR ó NR₂ y

R representa un radical alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo con 24 átomos de carbono, como máximo

20.

en la proporción molar de (a) : (b) de 1 : 0,01 hasta 1 : 1, bajo una aceleración de molienda de 30 a 80 m . seg⁻² en un molino vibratorio.

De esta clase de procedimientos se conocen una serie de variantes; su objetivo principal consiste en obtener aquellos componentes titánicos modificados que dan - después de activarlos con compuestos de aluminio orgánicos u otros - catalizadores que proporcionan en la polimerización de α -olefinas elevados rendimientos específicos en poli- α -olefinas y/o poli-
5. olefinas con un porcentaje relativamente alto en polimerizado estereo-regular. Véase, por ejemplo, la publicación de solicitud de patente alemana DAS 1 595 303, así como las memorias
10. de patente austriaca 279 157, 285 932 y 285 938.

Los procedimientos conocidos han tenido notable éxito, resulta desventajoso, sin embargo, el que la reproducibilidad de los resultados en la polimerización de α -olefinas no es satisfactoria, especialmente en lo tocante a los rendimientos específicos en poli- α -olefinas: los rendimientos específicos con preparaciones idénticas presentan un margen de variación relativamente amplio, lo que constituye un inconveniente para la
15. producción a escala industrial.

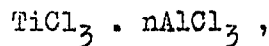
20.

Por lo tanto, la presente invención tuvo por cometido presentar un procedimiento de la clase arriba definida que permite obtener aquellos componentes de titanio modificados cuyo empleo en catalizadores de tipo Ziegler-Natta conduce en la polimerización de α -olefinas a resultados exactamente reproducibles
30. especialmente en cuanto a los rendimientos específicos en poli- α -olefinas.

Se ha encontrado que el cometido propuesto puede solucionarse trabajando con molinos que poseen un volumen útil relativamente grande, y uniendo y moliendo, además, las sustancias de partida del componente titánico, modificado a preparar bajo condiciones especiales.

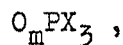
El objeto de la presente invención consiste, por lo tanto, en un procedimiento para la obtención de un componente conteniendo titanio, modificado destinado para la polimerización de α -monoolefinas con 3 a 6 átomos de carbono según el método Ziegler-Natta, moliendo en estado seco

(a) un compuesto conteniendo titanio de la fórmula general



en la que n represente un número entre 0 y 0,7 y

(b) un compuesto conteniendo fósforo de la fórmula general



en la que

m significa 0 ó 1,

X significa R, OR' ó NR₂ y

R es un radical alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo con hasta 24 átomos de carbono, como máximo,

en la proporción molar de (a) : (b) de 1 : 0,01 hasta 1 : 1

bajo una aceleración de molienda de 30 a 80 $\mu\text{m} \cdot \text{seg}^{-2}$ en

un molino vibratorio. El procedimiento está caracterizado porque

5. (1) se trabaja con un molino cuyo volumen útil asciende a 2 a 200, especialmente 10 a 50 litros,
10. (2) se carga el molino, primero, con 0,1 a 120, especialmente 6 a 30 kg del compuesto conteniendo titanio (a),
(3) se añade, luego, bajo molienda a una temperatura del producto de molienda de -50 a -5, especialmente -30 a -15°C, la cantidad del compuesto conteniendo fósforo (b) que corresponde a la proporción molar deseada dentro de un período de 2 a 100, especialmente 5 a 15 horas en forma continua o en porciones pequeñas,
15. (4) se ajusta, entonces, el producto de molienda bajo molturación dentro de un período de 0,1 a 5, especialmente 1 a 2 horas a una temperatura de 5 a 60, especialmente 10 a 30°C, y se mantiene este margen de temperatura por 1 a 100, especialmente 5 a 15 horas,
20. (5) se adiciona, a continuación, al producto de molienda 1 a 10 000, especialmente 10 a 100 por ciento en peso - referido al compuesto conteniendo titanio (ã) - de un polimerizado de 1-alqueno de partículas pequeñas, que presenta un tamaño de partícula de 1 a 10 000, especialmente 1 a 250 µm
25. así como una temperatura de transición vítrea de entre -100 y +60°C, especialmente -20 y +50°C y que tiene una

viscosidad intrínseca $[\eta]$ (medido en decalina a 135°C) de 0,1 a 20, especialmente 2,0 a 3,0, y

- (6) se mantiene, finalmente, el producto de molienda bajo molturación y por un período de 1 a 30 minutos a una temperatura de -50 y -5, especialmente -30 y -15°C.

Con este procedimiento no solamente se logra solucionar el cometido citado, sino representa a la vez un progreso técnico, que reside en que los productos procesuales - especialmente en el caso de utilizarlos como catalizadores en la preparación de polimerizados del propileno - permiten obtener polimerizados que presentan una proporción soluble en n-heptano hirviendo especialmente reducida.

15. Acerca de las sustancias a utilizar en este nuevo procedimiento se puede decir lo siguiente:

Los compuestos conteniendo titanio (a) con la fórmula general indicada son los compuestos tradicionales, en especial $TiCl_3$ y $TiCl_3 \cdot \frac{1}{3} AlCl_3$; se obtienen en el comercio, de manera que se puede prescindir de dar más detalles.

Como compuestos conteniendo fósforo (b) con la fórmula general indicada también entran en consideración los tradicionales que pertenecen a dicha fórmula, especialmente aquellos en cuya fórmula

X representa R o MR_2 y

R significa un radical alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en especial un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenilo.

5.

Compuestos apropiados de esta categoría se describen, por ejemplo, en la memoria de patente estadounidense 3.186.977.

10.

Como ejemplos de compuestos conteniendo fósforo apropiados sean mencionados, la trifenilfosfina, el óxido de trifenilfosfina, la tri-n-butilfosfina, el óxido de tri-n-butilfosfina y la triamida de ácido hexametilfosfórico. Son especialmente favorables el óxido de trifenilfosfina, la tri-n-butilfosfina y la triamida de ácido hexametilfosfórico.

15.

Los polimerizados de 1-alqueno a utilizar en la etapa (5) del procedimiento conforme a la invención son, sobre todo, los homo o copolimerizados de 1-alquenos con 2 a 8, especialmente 2 a 6 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 4-metilpenteno-1. Han demostrado ser especialmente favorables los homopolimerizados del propileno, así como los copolimerizados del propileno que constan en un 80 por ciento en peso, como mínimo, de unidades propilénicas. Además, se ha constatado que los polimerizados de 1-alqueno - con tal de que se hayan obtenido mediante catalizadores Ziegler o bien Ziegler-Natta - también pueden utilizarse ventajosamente sin necesidad de desactivar los componentes de catalizador contenidos en ellos.

20.

25.

Los componentes titánicos modificados para catalizadores de tipo Ziegler-Natta obtenidos según el nuevo procedimiento se pueden emplear en la polimerización de α -olefinas en forma usual, es decir, este componente titánico se utilizará, por regla general, conjuntamente con un activador organometálico, en especial con compuestos de aluminioalquilo de las fórmulas $\text{Al}(\text{alquilo})_3$ o bien $\text{ClAl}(\text{alquilo})_2$, que presentan uno a ocho átomos de carbono por radical alquilo, y sobre todo con cloruro de trietilaluminio o bien de dietilaluminio.

10.

Se obtienen resultados especialmente favorables en la polimerización de α -olefinas en ausencia de medios auxiliares líquidos; sin embargo, en la polimerización en presencia de medios auxiliares líquidos también se pueden obtener resultados favorables. El peso molecular puede ajustarse mediante las sustancias reguladoras usuales, especialmente hidrógeno. α -olefinas apropiadas para la polimerización son por ejemplo, aquellas con tres a ocho átomos de carbono, en especial propileno, buteno-1 y 4-metilpenteno-1.

20.

Ejemplo 1

OBTENCIÓN DEL COMPONENTE TITÁNICO MODIFICADO

Se parte de

25. a) un compuesto titánico de fórmula $\text{TiCl}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{AlCl}_3$ y
b) tri-n-butilfosfina
en la proporción en mol de (a) : (b) = 1 : 1/6.

Para la molienda se utiliza un molino vibratorio de un volumen útil de 50 litros y cuya aceleración de molienda asciende a $50 \text{ m} \cdot \text{seg}^{-2}$.

5. El molino se carga con 30 kg del compuesto conteniendo titanio (a), se agrega, luego, bajo molturación a una temperatura del producto de molienda de -20°C la cantidad del compuesto conteniendo fósforo (b) que corresponde a la proporción molar indicada durante un período de 10 horas en forma
10. continua o en porciones pequeñas (distribuyéndose el compuesto conteniendo fósforo en forma homogénea en el producto de molienda), se ajusta, entonces, bajo molturación el producto de molienda dentro de un período de 2 horas a una temperatura de 20°C y se mantiene a esta temperatura por un período de 5
15. horas, se adiciona, a continuación, al producto de molienda 20 por ciento en peso - referido al compuesto conteniendo titanio (a) - de un homopolimerizado de propileno de partículas pequeñas que presenta un tamaño de partícula de 1 a $250 \mu\text{m}$, así como una temperatura de transición vítrea de 15°C y una
20. viscosidad intrínseca $[\eta]$ (medida en decalina a 135°C) de 2,5, y se mantiene, finalmente, bajo molturación el producto de molienda por un período de 10 minutos a una temperatura de -20°C .

25. Resulta un componente titánico modificado que se utiliza en la forma abajo descrita para la polimerización.

POLIMERIZACION MEDIANTE EL COMPONENTE TITANICO MODIFICADO

Se trabaja en un reactor de agitación de un volumen de $0,8 \text{ m}^3$ bajo una presión propilénica - que se mantiene por regulación -

5. de 28 atmósferas de sobrepresión, así como una cantidad de hidrógeno de 60 l normales/h a una temperatura de reacción - que se mantiene constante por regulación - de 75°C y en ausencia de disolventes o bien diluyentes, en un lecho que consta de 300 kg de polimerizado propilénico de partículas pequeñas.
10. El reactor marcha en forma continua y de tal forma que se introduce - cada vez en forma separada -: 170 g/hora del componente titánico modificado, así como 36 g/hora de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$.

15. La descarga del reactor es un polipropileno de partículas pequeñas (tamaño de partícula medio: 0,25 mm); contiene 14 ppm en peso de titanio, presenta una proporción soluble en n-heptano hirviendo de un 3,8 % en peso y posee una viscosidad intrínseca de $2,5 \left[\frac{\text{dl}}{\text{g}} \right]$.

20.

Trabajando según el ejemplo por un período de 1000 horas se obtiene el polipropileno siempre en un rendimiento que varía tan sólo por $\pm 5\%$ del valor medio.

Ejemplo 2

OBTECCION DEL COMPONENTE TITANICO MODIFICADO

Se parte de

5. a) un compuesto titánico de fórmula $TiCl_3 \cdot \frac{1}{3} AlCl_3$ y
b) tri-n-butilfosfina

en la proporción en mol de (a) : (b) = 1 : 1/6.

10. Para la molienda se utiliza un molino vibratorio de un volumen útil de 50 litros y cuya aceleración de molienda asciende a $50 \text{ m} \cdot \text{seg}^{-2}$.

15. El molino se carga con 30 kg del compuesto conteniendo titanio (a), se agrega, luego, bajo molturación a una temperatura del producto de molienda de -20°C la cantidad del compuesto conteniendo fósforo (b) que corresponde a la proporción molar indicada durante un período de 10 horas en forma continua o en porciones pequeñas, se ajusta, entonces, dentro de un período de 2 horas a una temperatura de 20°C y se mantiene a esta temperatura por un período de 5 horas, se adiciona, a continuación, al producto de molienda 20 por ciento en peso - referido al compuesto conteniendo titanio (a) - de un homopolimerizado de metilpenteno-1 de partículas pequeñas que presenta un tamaño de partícula de 1 a $250 \mu\text{m}$, así como una temperatura de transición vítrea de 48°C , y una viscosidad intrínseca $[\eta]$ (medida en decalina a 135°C) de 2,5, y se mantiene, finalmente, bajo molturación el producto de molienda por un período de 10 minutos a una temperatura de -20°C .
- 20.
- 25.

Resulta un componente titánico modificado que se utiliza en la forma abajo descrita para la polimerización

POLIMERIZACION MEDIANTE EL COMPONENTE TITANICO MODIFICADO

5.

Se trabaja en un reactor de agitación de un volumen de $0,8 \text{ m}^3$ bajo una presión propilénica - que se mantiene por regulación - de 28 atmósferas de sobrepresión, así como una cantidad de hidrógeno de 60 l normales/h, a una temperatura de reacción -

10.

que se mantiene constante por regulación - de 75°C y en ausencia de disolventes o bien diluyentes, en un lecho que consta de 300 kg de polimerizado propilénico de partículas pequeñas.

El reactor marcha en forma continua y de tal forma que se introduce - cada vez en forma separada - : 170 g/hora del compo-

15.

nente titánico modificado, así como 36 g/hora de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$.

La descarga del reactor es un polipropileno de partículas pequeñas (tamaño de partícula medio: 0,25 mm), contiene 41 ppm

20.

en peso de titanio, presenta una proporción soluble en n-heptano hirviente de un 37% en peso y posee una viscosidad intrínseca de $2,6 \left[\frac{\text{dl}}{\text{g}} \right]$.

Trabajando según el ejemplo por un período de 1000 horas se obtiene el polipropileno siempre en un rendimiento que varía

25.

tan solo por \pm un 5 % del valor medio.

N O T A

- 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 41 541.6 de 30 de agosto de 1.974, acogiendo por lo tanto a los beneficios que 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 OBTENCIÓN DE COMPONENTES CONTENIENDO TITANIO, caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la obtención de componentes conteniendo titanio, modificado de un catalizador destinado para la polimerización de monoolefinas con 3 a 6 átomos de carbono según el método Ziegler-Natta, moliendo en estado seco
10. (a) un compuesto conteniendo titanio de la fórmula general
20.
$$\text{TiCl}_3 \cdot n\text{AlCl}_3,$$
 en la que n representa un número entre 0 y 0,7 y
- (b) un compuesto conteniendo fósforo de la fórmula general en la que m significa 0 ó 1, X significa R, OR ó NR₂ y R es un radical alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo con 24 átomos de carbono, como máximo, en la proporción molar de (a) : (b) =
25. de 1: 0,01 hasta 1:1 bajo una aceleración de molienda de 30 a 80 m. seg⁻² en un molino vibratorio, caracterizado porque comprende las etapas de trabajar con un molino cuyo volumen útil asciende a 2 a 200 litros, cargar el molino primero, con 0,1 a 120 Kg del compuesto conteniendo titanio, añadir, luego bajo
30. molienda a una temperatura del producto de molienda de -50 a

50°C la cantidad del compuesto conteniendo fósforo (b) que corresponde a la proporción molar deseada dentro de un periodo de 2 a 100 horas en forma continua o en porciones pequeñas, ajustar, entonces, el producto de molienda bajo molturación dentro de un periodo de 0,1 a 5 horas a una temperatura de 5 a 60°C y se mantiene este margen de temperatura por 1 a 100 horas, adicionar, a continuación, el producto de molienda conteniendo titanio de un polimerizado de 1-alqueno de partículas pequeñas, que presenta un tamaño de partícula de 1 a 10 000, m, así como una temperatura de transición vítrea de entre 100 y + 60°C y que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ (medido en decalina a 135°C) de 0,1 a 20 y mantener, finalmente, el producto de molienda bajo molturación y por un periodo de la 30. minutos a una temperatura de -50 a -5°C.

2.- Procedimiento para la obtención de componentes conteniendo titanio, tal y como queda descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 horas escritas a máquina por una sola cara.

29 AGO. 1975

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MODER

p. Firmado: L. Góme Fernández

