



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	450.725	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		14-8-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.809
2772 ES

80 PRIORIDADES:	82 FECHA	83 PAIS
81 NUMERO		
75/09735	15-8-75	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMFRIZAR UN ALFA-ALQUENO"

71 SOLICITANTE (S)
STATTOCARBON B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Jozef Lambertus Maria VAN DER LOOS y Joseph Wilhelm Maria NOBEN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para polimerizar alfa-alquenos, para formar homopolímeros o copolímeros, en presencia de un catalizador de polimerización que comprende un componente de halogenuro de titanio soportado sobre un soporte de halogenuro de magnesio o halogenuro de manganeso exento de agua, y un componente de órgano
5 aluminio; y particularmente se refiere a estos procedimientos de polimerización que tienen un componente de órganoaluminio perfeccionado. La invención proporciona también artículos conformados de los polímeros — así preparados.

10 Un sistema de catalizador conocido incluye un componente de halogenuro de titanio que consta de un halogenuro de titanio sobre un soporte de halogenuro de magnesio o halogenuro de manganeso exento de agua y especialmente activado, siendo el componente de órganoaluminio el producto de una reacción de adición entre un compuesto de trialcoholaluminio y un éster de un ácido orgánico que contiene oxígeno, y usualmente es una mezcla de un complejo del compuesto de trialcoholaluminio
15 con dicho éster y un compuesto de trialcoholaluminio libre. Un sistema de catalizador de este tipo es particularmente útil en la polimerización de propeno, buteno-1, 4-metil-penteno-1, y otros alquenos-1. No obstante, la estereoespecificidad del producto polímero obtenido con —
20 tal catalizador deja mucho que desear.

 La invención proporciona un sistema de catalizador del tipo antes citado, que, cuando se usa para polimerizar alfa-alquenos, muestra una actividad particularmente alta, juntamente con una estereoespecificidad muy elevada. Otra ventaja es que se obtiene un producto polímero que tiene un gran tamaño medio de partícula, que es ventajoso cuando el producto se transforma en polvo.

 La invención proporciona un procedimiento de polimerizar un alfa-alqueno en presencia de un sistema de catalizador que comprende
30 un componente de halogenuro de titanio soportado sobre un soporte de ha

1 halogenuro de magnesio o halogenuro de manganeso exento de agua, y un —
componente de órganoaluminio que contiene (a) un complejo de un compuesto
de trialcohol-aluminio con un éster de un ácido carboxílico, y (b) —
un halogenuro de dialcohol-aluminio.

5 El componente de órganoaluminio está preferiblemente exen
to de compuesto de trialcohol-aluminio que no forma parte del complejo,
ya que la presencia de compuesto de trialcohol-aluminio que no forma —
parte del complejo perjudica la estereoespecificidad del sistema de ca-
talizador.

10 El procedimiento según la invención se usa en particular
en la polimerización estereoespecífica de alfa-alquenos de C_3-C_6 , por —
ej. propeno, buteno-1, 4-metil-penteno-1 y hexeno, y en la copolimeriza
ción de estos alfa-alquenos entre sí y/o con eteno. De este modo pueden
prepararse copolímeros con una distribución al azar de las varias uni—
15 dades de monómeros y copolímeros de bloque. Si se usa eteno como comonó
mero, usualmente se incorpora en una proporción minoritaria, por ej. —
hasta el 30%, y más particularmente entre 1% y 15% en peso, con respec-
to a dicho alfa-alqueno.

20 El halogenuro de titanio está presente en el componente
de halogenuro de titanio sobre un soporte de halogenuro de magnesio o —
halogenuro de manganeso exento de agua. El compuesto de titanio usado —
puede ser cualquier compuesto halogenado de titanio divalente, trivalen
te o tetraivalente, incluyendo compuestos en los que parte de las valen
cias del titanio se emplean para compuestos distintos a los formados —
25 con átomos de halógeno. El halógeno es preferiblemente bramo, yodo, y —
particularmente cloro. Son ejemplos específicos de estos compuestos de
titanio el $TiCl_3$, $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 , y $Ti(isobutoxi)_2$
 Cl_2 .

30 El halogenuro de titanio está presente preferiblemente en
forma de un complejo con base de Lewis. La base de Lewis preferida es —

1 un éster de un ácido carboxílico, y más particularmente ésteres de áci-
dos carboxílicos aromáticos, por ej. benzoato de etilo, p-metoxibenzoa-
to de etilo, benzoato de n-butilo, toluato de metilo, y ftalato de dime-
5 tilo. Otros ejemplos de ésteres adecuados son los ésteres de ácidos car-
boxílicos alifáticos saturados, por ej. acetato de etilo, propionato de
amilo y butirato de metilo, y los ésteres de ácidos carboxílicos alifá-
ticos no saturados, por ej. metacrilato de metilo, acrilato de etilo y
maleato de dimetilo. El componente ácido del éster contiene usualmente
de 1 a 9 átomos de carbono por molécula, o es un ácido graso natural, -
10 mientras que el componente de alcohol del éster contiene usualmente de
1 a 6 átomos de carbono por molécula.

Otros ejemplos de bases de Lewis adecuadas son la trietil-
amina, piridina, etilendiamina, nitrobenzono y éter dietílico.

Los complejos de halogenuro de titanio-base de Lewis pue-
15 den obtenerse de cualquier modo conocido, por ej. poniendo juntos los -
componentes del complejo.

El material soporte usado puede ser cualquier halogenuro
de magnesio o halogenuro de manganeso exento de agua, pero en la prácti-
ca se prefiere el cloruro, particularmente el cloruro de magnesio.

20 Puede prepararse un cloruro de magnesio exento de agua -
adecuado, de modo conocido, por deshidratación de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

En el procedimiento de la invención se logran una activi-
dad y estereoespecificidad particularmente buenas usando halogenuro de
magnesio o halogenuro de manganeso exentos de agua que tengan una super-
25 ficie específica mayor de $3 \text{ m}^2/\text{g}$, y/o que muestren líneas de difracción
ensanchadas, en el espectro de rayos X, en comparación con el halogenu-
ro normal no activado, y que se ha activado por ejemplo como se descri-
be en la Memoria descriptiva de la Patente Británica nº 1387890. Se ob-
tienen resultados muy favorables usando un dihalogenuro de magnesio exen-
30 to de agua que se ha preparado haciendo reaccionar un compuesto de dial

1 cohil-magnesio con un halogenuro de hidrógeno anhidro en un disolvente adecuado, por ej. n-heptano u otro hidrocarburo líquido.

El halogenuro de titanio puede colocarse sobre el soporte, por ejemplo, por simple mezcla, y preferiblemente triturando la mezcla.

Si se usa un complejo de halogenuro de titanio-base de Lewis, es posible formar primero el complejo y después aplicarlo al soporte, o poner primero el halogenuro de titanio, sin formar parte del complejo, sobre el soporte, y después añadir la base de Lewis, antes o después de la adición del componente de organoaluminio. El contenido de titanio del componente de halogenuro de titanio dispuesto ya sobre el soporte es, preferiblemente, de 0,1% a 10% en peso. La base de Lewis está presente en el componente de halogenuro de titanio en una proporción de, por ej., 0-5 moléculas por átomo de titanio.

El componente de organoaluminio comprende un complejo de un compuesto de trialcohol-aluminio con un éster de un ácido carboxílico. Los ésteres adecuados son los mismos ésteres que los usados en el componente de halogenuro de titanio, preferiblemente ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, como por ej. los descritos anteriormente. Son compuestos de trialcohol-aluminio particularmente adecuados el trietilaluminio, tripropil-aluminio, triisobutil-aluminio, triisopentil-aluminio, trihexilaluminio y trioctil-aluminio.

Preferiblemente, la relación Al/Ti está entre 10 y 1000, y la relación moléculas-átomos de la cantidad total de base de Lewis ligada en el catalizador a Ti está preferiblemente entre 5 y 500.

Como se ha descrito anteriormente, el compuesto de organoaluminio está preferiblemente exento de compuesto de trialcohol-aluminio que no forma parte del complejo, y entonces se usa preferiblemente una cantidad estequiométrica de éster con respecto al compuesto de trialcohol-aluminio, aparte de la cantidad de éster usada como constituyente

1 del componente de halogenuro de titanio en algunos casos.

La cantidad estequiométrica exacta de éster con respecto al compuesto de trialcohol-aluminio puede determinarse por medio de una valoración con microondas del compuesto de trialcohol-aluminio con el -
5 éster, del modo descrito en Analytical Chemistry 37 (1965), pags. 229 - 233.

La valoración con microondas se efectúa observando el - cambio en la transmisión de microondas, en una cavidad en resonancia, - en el transcurso de la reacción del compuesto de trialcohol-aluminio -
10 con el éster. La pérdida de energía medida es la suma de las pérdidas - individuales de los componentes presentes en la cavidad de resonancia. Uno de estos componentes está hecho de las nuevas moléculas así forma-
das. Representando gráficamente el potencial de transmisión Δ , que se define como $\Delta = \sqrt{\frac{V_0}{V}} - 1$ donde
15 V_0 = potencial de transmisión inicial
 V = potencial de transmisión en el momento de la medida,
en función de la concentración o la cantidad de reactivo añadido, se ob- tiene una curva en la que la discontinuidad brusca indica la composición del complejo.

20 Esta valoración es particularmente adecuada para la de- terminación de la estequiometría de complejos, en particular para la - determinación de la cantidad estequiométrica de éster con respecto al - compuesto de trialcohol-aluminio en las condiciones de la reacción de - polimerización según la invención.

25 Según T. Mole y E.A. Jeffery, "Organocaluminium Compounds", Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1972), pag. 302, un compuesto de trialco- hilaluminio forma un complejo 1:1 con un éster. Se ha encontrado, sin - embargo (por medio de una valoración con microondas) que, en las condi- ciones de polimerización usadas, un valor normal de la cantidad estequio-
30 métrica molar de éster con respecto al compuesto de trialcohol-aluminio

1 es 1:1,5. El valor determinado encontrado depende del nivel de pureza -
y de las concentraciones empleadas, y puede estar comprendido, por ejem-
plo, entre 1:1,0 y 1:2,0, y en particular entre 1:1,2 y 1:1,6.

5 Ha de considerarse como sorprendente que la mejor combi-
nación de actividad y estereoespecificidad puede obtenerse con la can-
tidad estequiométrica de éster con respecto al compuesto de trialcohol-
aluminio, determinada por la valoración con microondas, si se usa un --
componente de organoaluminio que también contiene el producto de reac-
ción de un compuesto de dialcoholmagnesio y un dihalogenuro de monoal-
10 cohilo.

El componente de organoaluminio contiene, además del com-
plejo de compuesto de trialcohol-aluminio y éster, un halogenuro de dial-
cohol-aluminio, particularmente un cloruro o bromuro. Son particularmen-
te adecuados el cloruro y el bromuro de dietil-aluminio, pero también -
15 pueden usarse otros halogenuros de dialcohol-aluminio, preferiblemente
con 1-10 átomos de carbono en el grupo alcohol, como por ej. el cloru-
ro de di-n-butil-aluminio y cloruro de metil-n-butil-aluminio. El halo-
genuro de dialcohol-aluminio se añade preferiblemente al producto de --
reacción del componente de halogenuro de titanio y el complejo del com-
20 puesto de trialcohol-aluminio con el éster.

Las condiciones en las que se efectúa la reacción de po-
limerización por medio de los nuevos catalizadores son similares a las
condiciones usadas convencionalmente.

25 Así pues, la reacción puede efectuarse en fase gaseosa o
en presencia de un vehículo líquido, que puede ser inerte o ser un monó-
mero en forma líquida. Son ejemplos de vehículos adecuados los hidrocar-
buros alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y aromáticos/alifáticos -
mixtos con 3-8 átomos de carbono, por ej. propeno, buteno-1, butano,
isobutano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, benceno, tolueno y los xi-
30 lenos.

1 La temperatura de polimerización está usualmente en el -
intervalo de entre -80°C y 150°C , y preferiblemente entre 40° y 100°C .
La presión puede estar, por ejemplo, entre 1 y 30 atmósferas.

5 Si se desea, el peso molecular del polímero puede con-
trolarse durante la polimerización, por ej. efectuando la polimerización
en presencia de hidrógeno u otro conocido regulador del peso molecular.

Para preparar copolímeros de bloque, los monómeros pue-
den añadirse en cualquier orden que se desee.

10 El procedimiento según la invención es de importancia -
particular en la preparación de polipropeno isotáctico, copolímeros al
azar de propeno con cantidades minoritarias de eteno, y copolímeros de
bloque de propeno y eteno.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención:

15 Determinación de la cantidad estequiométrica de éster con respecto al -
compuesto de trialcohol-aluminio

50 ml. de gasolina exenta de agua se introdujeron en un
recipiente de mezcla del aparato descrito en Analytical Chemistry 37
(1965), pags. 229-233.

20 Después se añadieron 3 ml. de una disolución 0,1 M de -
triethyl-aluminio en gasolina.

La valoración se efectuó con una disolución 0,1 M de ben-
zoato de etilo en gasolina exenta de agua. La escala del registrador de
milivoltios se puso en 20 mV.

25 El valor Δ se representa gráficamente en función del -
número de equivalentes de benzoato de etilo añadidos (n), indicando la
discontinuidad en el gráfico el punto de equivalencia, como se muestra
en el gráfico del dibujo anexo. El valor Δ se define como $\sqrt{V_0 N - 1}$,
donde V_0 es el potencial de transmisión inicial y V el potencial de trans-
misión en el momento de la medida.

30 Ejemplo I

1 6,5 ml. de benzoato de etilo exento de agua disueltos en
75 ml. de gasolina exenta de agua se añadieron, a 0°C, a una disolución
de 5 ml. de $TiCl_4$ en 125 ml. de gasolina que se había lavado con nitró-
geno seco, y el complejo $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ resultante precipitó. Este -
5 precipitado se filtró, se lavó y se secó en una atmósfera de nitrógeno
exento de agua. 0,348 g. del complejo $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ así obtenido y
4,166 g. de cloruro de magnesio exento de agua, con una superficie es-
pecífica de más de $3 m^2/g$, se molieron juntos en un molino de bolas de
 ágata durante 16 horas, en una atmósfera de nitrógeno. 0,448 g de la -
10 mezcla molida (que contenían 0,102 milimoles de titanio) se pusieron en
suspensión en una disolución que constaba de 1,23 ml. de trietil-alumi-
nio y 0,86 ml. de benzoato de etilo en 50 ml de gasolina exenta de agua
y preparada bajo nitrógeno y a temperatura ambiente cinco minutos antes.
(Esta disolución contenía cantidades de trietil-aluminio y benzoato de
15 etilo correspondientes a la estequiometría determinada por la valoración
con microondas).

 1,8 litros de gasolina exenta de agua se introdujeron en
un autoclave de acero inoxidable de 3 litros, equipado con un agitador
mecánico y que se había lavado previamente con nitrógeno seco. Después
20 se añadieron al autoclave 4,5ml. de una disolución 2 molar de cloruro -
de dietil-aluminio en gasolina, tras lo cual la suspensión así obtenida
se añadió al sistema de reacción. La temperatura del autoclave se elevó
hasta 65°C, y se introdujo en él propeno con agitación vigorosa. La pre-
sión de propeno se reguló a 3 atmósferas durante la polimerización. Al
25 cabo de 1 hora se interrumpió la reacción y se separó por filtración el
producto pulverulento blanco.

 El rendimiento de polipropeno fué de 50.000 g. por g. de
compuesto de titanio usado (calculado en forma de titanio). El conteni-
do de material isotáctico, que no es soluble en gasolina a 65°C, era de
30 97,0% en peso. El 50% en peso de las partículas de polímero tenían un -

1 diámetro de más de 200 micras.

Ejemplo II

Se siguió el procedimiento del Ejemplo I, excepto en que se usaron 1,40 ml. de benzoato de etilo en la formación del complejo —
5 con el trietil-aluminio.

El rendimiento de polipropeno fué 22.000 g. de polímero por g. de titanio. El contenido de material isotáctico que no es solu—
ble en gasolina a 65°C era 95,0% en peso.

Ejemplo III

10 0,372 g. del complejo $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ y 4,304 g. de —
cloruro de magnesio exento de agua se molieron conjuntamente del modo —
descrito en el Ejemplo I.

4,5 ml. de una disolución 1 molar de cloruro de dietil—
aluminio en gasolina se añadieron a 0,372 g. de esta mezcla molida. La
15 mezcla así obtenida se puso después en suspensión en una disolución re—
cién preparada de 1,23 ml. de trietil-aluminio y 0,86 ml. de benzoato —
de etilo (cantidades estequiométricas según la valoración con microcom—
das) en 50 ml. de gasolina exenta de agua.

1,8 ml. de gasolina exenta de agua se introdujeron en un
20 autoclave de acero inoxidable que se había lavado con nitrógeno seco.
Después de haber introducido también en el autoclave 4,5 ml. de una di—
solución 1 molar de cloruro de dietil-aluminio en gasolina, la suspen—
sión se añadió al sistema de reacción. El procedimiento se efectuó des—
pués como se ha descrito en el Ejemplo I.

25 El rendimiento de polipropeno fué de 41.000 g. por g. de
titanio usado. El contenido de material isotáctico que es insoluble en
gasolina a 65°C era 96,5% en peso.

Ejemplos IV a IX

30 Los Ejemplos IV al IX fueron similares al Ejemplo I, sal—
vo en las alteraciones que se especifican en la Tabla 1 anexa. La rela—

1 ción molar de trietil-aluminio/benzoato de etilo era igual a la relación estequiométrica determinada por valoración con microondas.

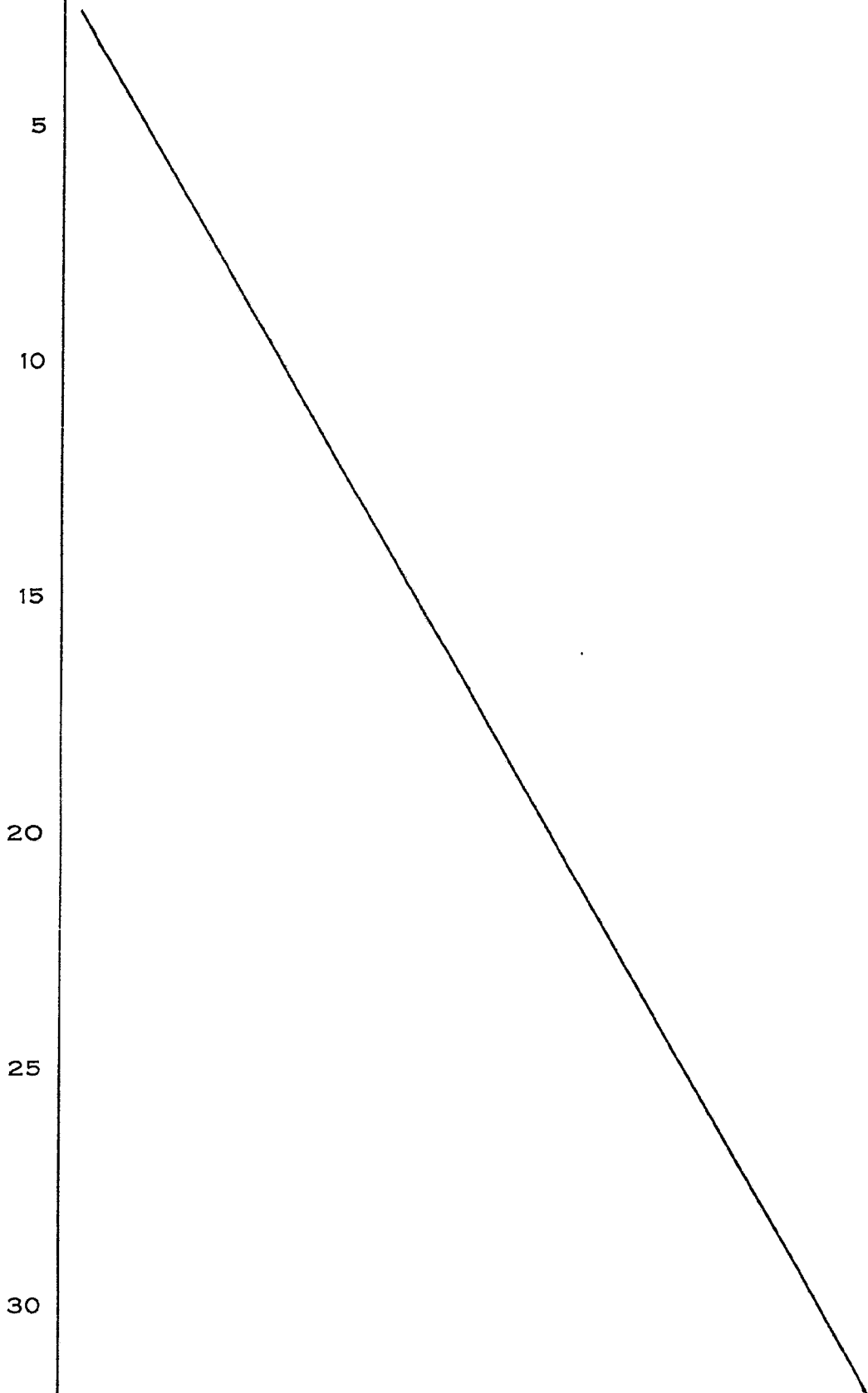


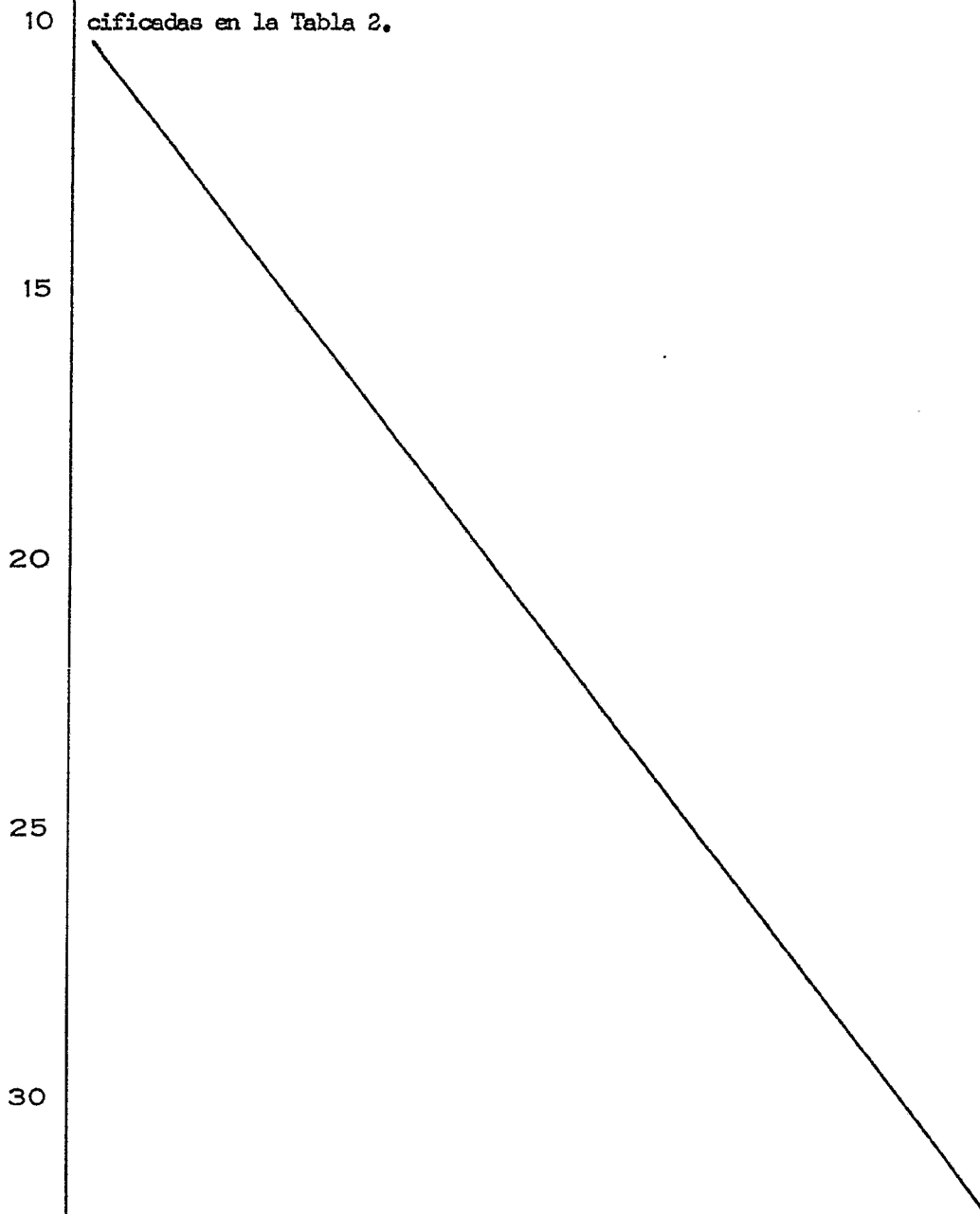
Tabla 1

<u>Ejemplo</u>	<u>Relación molar Mg/Ti</u>	<u>Relación molar Al/Ti(l)</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Rendimiento (g) por g. de titanio.</u>	<u>Material isotópico, % en peso (2)</u>
IV	45	180	65	48.500	97,0
V	45	180	30	39.000	97,2
VI	22,6	180	65	29.000	96,7
VII	11	180	65	31.500	93,0
VIII	36	90	65	42.000	94,1
IX	45	45	65	38.500	97,4

- 1) La relación molar TEA/DEAC es de 1:1 en todos los experimentos
TEA indica trietilaluminio, DEAC indica cloruro de dietil-aluminio.
- 2) Insoluble en gasolina a 65°C.

Ejemplos comparativos A a C

5 Los experimentos comparativos que siguen ilustran la importancia del uso de las cantidades estequiométricas del compuesto de -
trialcohol-aluminio y el éster en la formación del complejo, y del uso
del halogenuro de dialcohol-aluminio. Estos experimentos se efectuaron
de la forma descrita en el Ejemplo I, excepto en las alteraciones espe-
10 cificadas en la Tabla 2.



30 25 20 15 10 5 1

Tabla 2

Exp.	Relación molar Mg/Ti	Relación molar Al/Ti (1)	Concent. de DEAC milimoles/l	Temp. °C	Rendim. g por g. de titanio	Material iso-táctico, % en peso (2)	Relación molar TEA/benzoato de etilo
A	45	180	0	65	41.500	87,4	3,4
B	45	76	0	65	11.500	92,4	1,5(3)
C	45	180	5	65	30.500	89,5	3,4

- 1) La relación molar TEA/DEAC en el experimento C es 1:1
- 2) Insoluble en gasolina a 65°C
- 3) Estequiometría determinada por valoración con microondas.

El experimento A muestra que un sistema de catalizador - que contiene compuesto de trialcohol-aluminio que no forma parte del - complejo, pero sin halogenuro de dialcohol-aluminio, puede dar ciertamente una alta actividad del catalizador, como se comprueba por el rendimiento por gramo de titanio, pero la estereoespecificidad del catalizador es baja. Casi el 13% del monómero de propeno usado se convirtió en polímero atáctico no deseado.

La adición de un halogenuro de dialcohol-aluminio como - componente de aluminio adicional en presencia de compuesto de trialcohol-aluminio que no forma parte del complejo dió una pequeña mejora en cuanto a la estereoespecificidad, pero da lugar a una disminución considerable en la actividad del catalizador (Véase experimento C).

En el experimento B se usa la relación estequiométrica - de compuesto de trialcohol-aluminio/éster, pero el catalizador no contiene halogenuro de dialcohol-aluminio. La actividad de este sistema - de catalizador es baja.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30
m/e

1 1ª.- Un procedimiento para polimerizar un alfa-alqueno en
presencia de un sistema catalizador que comprende un componente de halo-
genuro de titanio soportado sobre un soporte de halogenuro de magnesio o
halogenuro de manganeso exento de agua, y un componente de órganoalumi
5 nio que contiene (a) un complejo de un compuesto de trialcohol-aluminio
con un éster de un ácido carboxílico, y (b) un halogenuro de dialcohol-
aluminio.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el -
que el componente de órganoaluminio está exento de compuesto de trialco
10 hil-aluminio que no forma parte del complejo.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª o la rei
vindicación 2ª, en el que el componente de halogenuro de titanio es un
complejo de un compuesto de titanio halogenado con una base de Lewis so
bre un soporte de cloruro de magnesio exento de agua.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el
15 que dicha base de Lewis es un éster de un ácido carboxílico.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindica
ciones 1ª a 4ª, en el que dicho éster es un éster de un ácido carboxíli
co aromático.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindica
20 ciones 1ª a 5ª, en el que dicho soporte es un halogenuro de magnesio o
halogenuro de manganeso activado, tal como se ha definido anteriormente.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindica
ciones 1ª a 6ª, en el que el halogenuro de dialcohol-aluminio se añade
25 al producto de reacción del componente de halogenuro de titanio y el -
complejo del compuesto de trialcohol-aluminio con el éster.

8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindica
ciones 1ª a 7ª, en el que se prepara un polímero de un alqueno de C_3-C_6 ,
opcionalmente con hasta 30% en peso de eteno.

30 9ª.- Un procedimiento para polimerizar un alfa-alqueno.

MGE

1

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, re-
presentado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han es-
pecificado.

5

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid,

02. SET. 1976

P.A.

Alberto de Eizaburu
por Poder



10

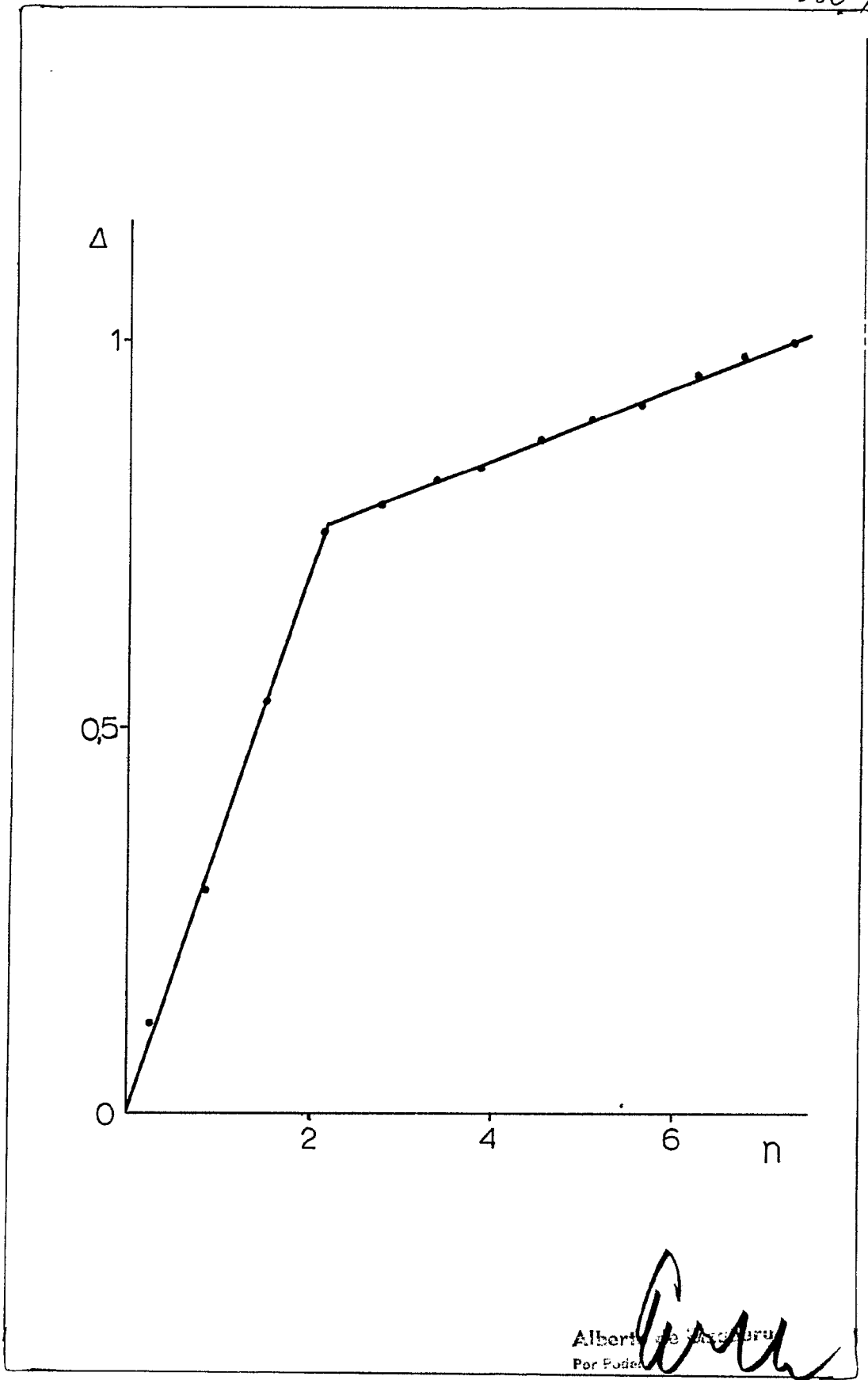
15

20

25

30





Albert de Jager
Per Fidei