



① ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	⑫ 450.726	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	14-8-1976	

P.- 63.810
2773 ES

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
75/09736	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 POLIMERIZAR UN ALFA-ALJUFENO"

⑦① SOLICITANTE (S)
STAMICARBON 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 orga-
5 noaluminio; y particularmente se refiere a tales procedimientos de polimerización que tienen un componente de organoaluminio mejorado. 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 organoalumi-
15 nio el producto de una reacción de adición entre un compuesto de trialcohol-aluminio y un éster de un ácido orgánico que contiene oxígeno, y usualmente es una mezcla de un complejo del compuesto de trialcohol-alu-
20 minio con dicho éster y un compuesto de trialcohol-aluminio libre. Un sistema de catalizador de este tipo es particularmente útil en la polimerización de propeno, buteno-1, 4-metil-penteno-1 y otros alfa-alque-
20 nos. Sin embargo, la estereoespecificidad del producto polímero obtenido con este catalizador deja mucho que desear.

 La invención se refiere al uso de un sistema de cataliza-
25 dor 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 el producto polí-
25 mero obtenido tiene un gran tamaño medio de partícula, que es ventajoso cuando se transforma el producto en polvo.

 La invención proporciona un procedimiento para polimerizar un alfa-alqueno en presencia de un sistema de catalizador que com-
30 prende un componente de halogenuro de titanio soportado sobre un sopor-

1 te de halogenuro de magnesio o halogenuro de manganeso exento de agua,
y un componente de organoaluminio que contiene (a) un complejo de un --
compuesto de trialcohol-aluminio con un éster de un ácido carboxílico --
que contiene oxígeno, y (b) el producto de reacción de un compuesto de
5 dialcohol-magnesio y un dihalogenuro de monoalcohol-aluminio.

Preferiblemente, el componente de organo-aluminio está --
exento de compuesto de trialcohol-aluminio que no forma parte del com-
plejo, ya que la presencia de compuesto de trialcohol-aluminio que no --
forma parte del complejo perjudica a la estereoespecificidad del siste-
10 ma de catalizador.

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
15 prepararse copolímeros con una distribución al azar de las varias unida-
des de monómeros y copolímeros de bloque. Si se usa eteno como comonó-
mero, usualmente se incorpora en una proporción minoritaria, por ej. de --
hasta 30%, y más particularmente entre el 1% y el 15% en peso, basado --
en 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 emplea-
do puede ser cualquier compuesto halogenado de titanio divalente, triva-
lente o tetravalente, incluyendo compuestos en los que parte de las va-
25 lencias del titanio se emplean para compuestos distintos de los forma-
dos con átomos de halógeno. Preferiblemente, el halógeno es bromo, 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 $Ti(isobuto-$
 $xi)_2Cl_2$.

30 El halogenuro de titanio está presente preferiblemente --

1 en forma de un complejo con una base de Lewis. La base de Lewis prefe-
rida es un éster de un ácido carboxílico, y más particularmente ésteres
de ácidos carboxílicos aromáticos, por ej. benzoato de etilo, p-metoxi-
benzoato de etilo, benzoato de n-butilo, toluato de metilo, y ftalato -
5 de dimetilo. Otros ejemplos de ésteres adecuados son los ésteres de áci-
dos carboxílicos alifáticos saturados, por ej. acetato de etilo, propio-
nato de amilo y butirato de metilo, y los ésteres de ácidos carboxíli-
cos alifáticos no saturados, por ej. metacrilato de metilo, acrilato de
etilo, y maleato de dimetilo. El componente ácido del éster contiene --
10 usualmente de 1 a 9 átomos de carbono por molécula o es un ácido graso
natural, mientras que el componente alcohol del éster contiene usualmen-
te de 1 a 6 átomos de carbono por molécula. Otros ejemplos de bases de
Lewis adecuadas son la trietilamina, piridina, etilendiamina, el nitro-
benceno y el éter dietílico.

15 Los complejos de halogenuro de titanio-base de Lewis pue-
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-
20 ca se prefiere el cloruro, y particularmente el cloruro de magnesio.

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

En el procedimiento de la invención se obtienen una acti-
vidad y estereoespecificidad particularmente buenas usando halogenuro -
25 de magnesio o halogenuro de manganeso exentos de agua que tienen una su-
perficie específica mayor de $3 m^2/g$, y/o muestran unas líneas de difrac-
ción ensanchadas en el espectro de rayos X, en comparación con el halo-
genuro no activado normal, y que se han activado, por ejemplo, como se
describe en la Memoria descriptiva de la Patente Británica nº 1387890.

30 Se obtienen resultados muy favorables usando un dihalogenuro de magnesio

1 exento de agua preparado haciendo reaccionar un compuesto de dialcohol-
magnesio con un halogenuro de hidrógeno anhidro en un disolvente adecua-
do, por ej. n-heptano u otro hidrocarburo líquido.

5 El halogenuro de titanio puede colocarse sobre el soporte,
te, por ejemplo, por simple mezcla, y preferiblemente moliendo la mez-
cla. Si se usa un complejo de halogenuro de titanio-base de Lewis, se -
puede formar primero el complejo y aplicarlo después al soporte, o po-
ner primero sobre el soporte el halogenuro de titanio sin que forme par-
te del complejo y añadir después la base de Lewis, bien antes o después
10 de la adición del componente de órganocaluminio. El contenido de titanio
del componente de halogenuro de titanio ya listo 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 cantidad de por ej. 0-5
moléculas por átomo de titanio.

15 El componente de órganocaluminio comprende un complejo de
un compuesto de trialcohol-aluminio con un éster de un ácido carboxíli-
co. Los ésteres adecuados son los mismos ésteres usados en el componente
de halogenuro de titanio, preferiblemente los ésteres de ácidos carbo-
xílicos aromáticos, por ej. como los descritos anteriormente. Son com-
20 puestos de trialcohol-aluminio particularmente adecuados el trietil-alu-
minio, tripropil-aluminio, triisobutil-aluminio, trisoprenilaluminio,
trihexil-aluminio y trioctil-aluminio. La relación Al/Ti está preferi-
blemente entre 10 y 1000, y la relación molécula-átomo entre la canti-
dad total de base de Lewis ligada en el catalizador y el Ti está prefe-
25 riblemente entre 5 y 500.

Como se ha indicado antes, es preferible que el compues-
to de órganocaluminio esté exento de compuesto de trialcohol-aluminio -
que no forma parte del complejo, y por lo tanto se usa preferiblemente
una cantidad de éster estequiométrica con respecto al compuesto de trial-
30 cohil-aluminio, aparte de la cantidad de éster usado como constituyente

1 del componente de halogenuro de titanio en algunos casos.

La cantidad estequiométrica exacta del 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), pgs. 229-233.

La valoración con microondas se realiza observando el cambio en la transmisión de microondas en una cavidad de resonancia en el curso de la reacción del compuesto de trialcohol-aluminio con el éster.
10 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 formadas. Representando gráficamente el potencial de transmisión, Δ , que está definido por $\Delta = \sqrt{\frac{V_0}{V}} - 1$, 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 obtiene una curva en la que la discontinuidad brusca indica la composición del complejo.

20 Esta valoración es particularmente adecuada para la determinación de la estequiometría de complejos, y 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, "Organoaluminium Compounds", Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1972), pag. 302, un compuesto de trialcohol-aluminio forma un complejo 1:1 con un éster. Se ha encontrado, sin embargo, por medio de una valoración con microondas, que, en las condiciones de polimerización usadas, un valor normal de la cantidad estequiométrica molar de éster con respecto al compuesto de trialcohol-
30

1 aluminio es 1:1,5, El valor determinado depende del grado de pureza de las concentraciones usadas, y puede estar comprendido, por ejemplo, entre 1:1,0 y 1:2,0, y en particular entre 1:1,2 y 1:1,6.

5 Ha de considerarse sorprendente que la mejor combinación de actividad y estereoespecificidad pueda obtenerse con la cantidad estequiométrica de éster con respecto al compuesto de trialcohol-aluminio, determinada por valoración con microondas, si se usa un componente de organoaluminio que también contiene el producto de reacción de un compuesto de dialcohol-magnesio y un dihalogenuro de monoalcoholo.

10 El componente de organoaluminio contiene, además del complejo de compuesto de trialcohol-aluminio con el éster, el producto de reacción entre un compuesto de dialcoholmagnesio y un dihalogenuro de monoalcohol-aluminio. Los grupos alcoholo del compuesto de dialcoholmagnesio contienen preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono por molécula, o forman un grupo palmitilo o estearilo. Son ejemplos de compuestos de dialcoholmagnesio adecuados el dietilmagnesio, di-n-butilmagnesio, di-n-hexilmagnesio y di-n-octilmagnesio. El dihalogenuro de monoalcohol-aluminio es preferiblemente un cloruro o bromuro. Son particularmente adecuados el dicloruro o el dibromuro de etilaluminio, pero también pueden usarse otros dihalogenuros de monoalcohol-aluminio, preferiblemente con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcoholo, por ej. dicloruro de isopropil-aluminio, dibromuro de n-butyl-aluminio ó dicloruro de n-octil-aluminio. El producto de reacción entre el compuesto de dialcohol-magnesio y el dihalogenuro de monoalcohol-aluminio se
20 añade preferiblemente al producto de reacción entre el componente de dihalogenuro de titanio y el complejo del compuesto de trialcohol-aluminio con el éster.

25 La relación molar entre el compuesto de dialcohol-magnesio y el dihalogenuro de monoalcohol-aluminio puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 a 1, y preferiblemente de 0,3 a 0,6. Las rela-
30

1 ciones molares demasiado altas dan lugar a catalizadores insuficiente-
mente estereoespecíficos, y las relaciones demasiado bajas a una activi-
dad insuficiente del catalizador.

Las condiciones en las que se efectúa la reacción de poli-
5 merización por medio de los nuevos catalizadores son similares a las -
condiciones usadas convencionalmente. Así pues, la reacción puede efec-
tuarse en fase gaseosa o en presencia de un vehículo líquido, que puede
ser inerte o puede ser un monómero en forma líquida. Son ejemplos de -
vehículos adecuados los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aro-
10 máticos y aromático/alifáticos mixtos con 3-8 átomos de carbono, por -
ejemplo propeno, buteno-1, butano, isobutano, n-hexano, n-heptano, ci-
clohexano, benceno, tolueno y los xilenos.

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

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

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

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.

25 Se dan los siguientes Ejemplos de la invención:

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
30 (1965), pags. 229-233. Después se añadieron 3 ml. de una disolución --

1 0,1 M de trietil-aluminio en gasolina. La valoración se efectuó con una disolución 0,1 M de benzoato de etilo en gasolina exenta de agua. La es-
cala del registrador en milivoltios se colocó en 20 mV.

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

10 Ejemplo I

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 nitrógeno, y precipitó el complejo resultante, $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$. Este precipitado se filtró, se lavó y se secó en una atmósfera de nitrógeno exenta de agua.

20 0,348 g. del complejo $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ y 4,166 g de cloruro de magnesio exento de agua así obtenido, se trituraron conjuntamente en un molino de bolas de ágata durante 16 horas en una atmósfera de nitrógeno. 0,448 g (que contenían 0,102 milimoles de titanio) de la mezcla triturada se pusieron en suspensión en una disolución que constaba de 1,23 ml. de trietil-aluminio y 0,86 ml. de benzoato de etilo en 50 ml. de gasolina exenta de agua, y preparada cinco minutos antes bajo nitrógeno y a temperatura ambiente (esta disolución contenía cantidades de trietil-aluminio y benzoato de etilo correspondientes a la estequiometría, determinada por valoración con microondas).

25 1,8 litros de gasolina exenta de agua se introdujeron en un autoclave de acero inoxidable de 3 litros, equipado con agitador mecánico, y que se había lavado previamente con nitrógeno seco. Después se añadieron 4,5 ml. de una disolución de gasolina y el producto de reac-

30

1 ción de 9 milimoles de di-n-butilmagnesio y 18 milimoles de dicloruro -
de etil-aluminio, y después la suspensión así obtenida se añadió al sis-
tema de reacción. La temperatura del autoclave se elevó a 65°C y se in-
trodujo propeno en él, con agitación vigorosa. La presión de propeno se
5 reguló a 3 atmósferas durante la polimerización. Al cabo de 1 hora se -
interrumpió la reacción, y el producto blanco pulverulento se separó -
por filtración.

El rendimiento de polipropeno fue de 59.000 g. por g. de
compuesto de titanio usado (calculado como titanio). El contenido de ma-
10 terial isotáctico que no es soluble en gasolina de 65°C era de 96,2% en
peso. El 50% en peso de las partículas de polímero tenían un diámetro -
de más de 220 micras.

Ejemplo II

Se siguió el procedimiento del Ejemplo I, pero sólo se -
15 usaron 3 milimoles de di-n-butil-magnesio y 6 milimoles de dicloruro de
etil-aluminio, en lugar de 9 y 18 milimoles, respectivamente.

El rendimiento de polipropeno fue 31.200 g. por g. de ti-
tanio usado. El contenido de material isotáctico que no es soluble en -
gasolina a 65°C era 96,6% en peso.

20 Experimentos comparativos.

Se efectuaron los siguientes experimentos comparativos -
de un modo similar al descrito en el Ejemplo I, salvo en las variaciones
especificadas en la tabla anexa, en la que DEM significa di-n-butil-mag-
nesio; MEAC indica dicloruro de (mono)-etil-aluminio, y TEA significa -
25 trietil-aluminio.

Esp.	Relación molar Al/Ti		Cantidad de milimoles de DM	Cantidad de milimoles de MEAC	Rendimiento, g por g. de titanio	isotáctico, % en peso	(1) Relación molar TPA/benzoato - de etilo	
	Al	Ti					TPA	benzoato
A	180		0	0	41.500	87,4	3,4	
B	76		0	0	11.500	92,4	1,5 (2)	
C	76		9	0	13.900	65,4	1,5 (2)	

- 1 1) insoluble en gasolina a 65°C
2) cantidad estequiométrica determinada por valoración con microondas.

El experimento A muestra que un sistema de catalizador - que contiene trialcohol-aluminio que no forma parte del complejo, pero
5 no contiene producto de reacción de un dialcohol-magnesio y un dihaloge-
nuro de monoalcohol-aluminio, puede dar una alta actividad de cataliza-
dor, como demuestra el rendimiento por gramo de titanio, pero la este-
reoespecificidad del catalizador es baja. Casi el 13% del monómero de -
propeno usado se convirtió en polímero atáctico no deseado.

10 En el experimento B, se usa la relación estequiométrica
de compuesto de trialcohol-aluminio/éster, pero el catalizador no con-
tiene ningún producto de reacción de un dialcohol-magnesio y un dihalo-
genuro de monoalcohol-aluminio. La actividad de este sistema de catali-
zador es baja.

15 Si se usa una relación estequiométrica de compuesto de -
trialcohol-aluminio/éster, pero sólo se usa dialcohol-magnesio en lugar
del producto de reacción de un dialcohol-magnesio y un dihalogenuro de
monoalcohol-aluminio, la estereoespecificidad del catalizador es muy ba-
ja (Experimento C).

20

- REIVINDICACIONES -

25

30

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:

1 1ª.- Un procedimiento para polimerizar un alfa-alqueno en presencia de un sistema de catalizador 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 organoalu-
5 minio que contiene (a) un complejo de un compuesto de trialcohol-aluminio con un éster de un ácido carboxílico, y (b) el producto de la reacción entre un compuesto de dialcohol-magnesio y un dihalogenuro de mono
alcohol-aluminio.

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

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª ó la --
reivindicación 2ª, en el que el componente de halogenuro de titanio es un complejo de un compuesto de titanio halogenado con una base de Lewis sobre un soporte de cloruro de magnesio exento de agua.

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

20 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que dicho éster es un éster de un ácido carboxílico aromático.

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

25 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que el producto de reacción citado del compuesto de dialcohol-magnesio con el dihalogenuro de monoalcohol-aluminio se aña
de al producto de reacción del componente de halogenuro de titanio y el complejo del compuesto de trialcohol-aluminio con el éster.

30 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la relación molar de compuesto de dialcohol-

ME

1 magnesio a dihalogenuro de moncohalcolil-aluminio está entre 0,1:1 y 1:1.

9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, en el -
que dicha relación molar está entre 0,3:1 y 0,6:1.

10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindica-
5 ciones 1^a a 9^a, en el que se prepara un polímero de alqueno de C₃-C₆, --
opcionalmente con hasta 30% en peso de eteno.

11^a.- Un procedimiento para polimerizar un alfa-alqueno.

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-
10 pecificado.

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

Madrid,

02.SET.1976

P.A.

15 Alberto de Elavara
Por Pedro

20

25

30

