



|    |    |    |                       |    |    |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 10 | ES | 11 | 457731                | 10 | A1 |
|    |    | 21 |                       |    |    |
|    |    | 22 | FECHA DE PRESENTACION |    |    |
|    |    |    | 13 ABR. 1977          |    |    |

PATENTE DE INVENCION

|    |               |    |         |    |                      |
|----|---------------|----|---------|----|----------------------|
| 30 | PRIORIDADES:  | 32 | FECHA   | 33 | PAIS                 |
| 31 | NUMERO        |    |         |    |                      |
|    | P 26 16 260.7 |    | 13.4.76 |    | Rep. Federal Alemana |

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

|    |  |
|----|--|
| 54 | TITULO DE LA INVENCION                                       |
|    | PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLI- $\alpha$ -OLEFINAS. |

|    |                         |
|----|-------------------------|
| 71 | SOLICITANTE (S)         |
|    | BASF AKTIENGESELLSCHAFT |

|  |   |
|--|---|
|  | DOMICILIO DEL SOLICITANTE                     |
|  | 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana. |

|    |   |
|----|---|
| 72 | INVENTOR (ES)                             |
|    | Dr. GERHARD STAIGER., Dr. KLAUS BRONSTERT |

|    |              |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
|    |              |

|    |                                    |
|----|------------------------------------|
| 74 | REPRESENTANTE                      |
|    | D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO |

De la solicitud de patente alemana P 22 26 167.2 se conoce un procedimiento para la obtención de poli- $\alpha$ -olefinas en el cual se polimerizan  $\alpha$ -olefinas mediante un sistema de catalizador que consta de una sustancia de la fórmula  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  con un diámetro de partícula máximo de 2 mm que se ha molido  
5 junto con un donador de electrones para formar un compuesto complejo, y un componente conteniendo aluminio. En el sistema catalítico es preciso mantener una determinada relación molar entre titanio y el donador de electrones y entre titanio y  
10 el componente conteniendo aluminio, moliéndose la sustancia de la fórmula  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  con el donador de electrones sin sustancias auxiliares o adicionales durante 10 a 70 horas en un molino vibratorio con bolas de acero de un diámetro  
determinado a una aceleración de molienda determinada y a  
15 una temperatura que está 4 a 10°C por debajo de la temperatura a la cual empiezan a aglomerarse las partículas del producto de molienda.

El procedimiento de esta solicitud de patente se destaca frente  
20 a los procedimientos comparables de otra índole, porque tanto la productividad del sistema de catalizador como la proporción del propileno resultante que es insoluble en n-heptano hirviente son relativamente elevadas.

25 El cometido de la presente invención consiste en presentar un

procedimiento de la categoría arriba definida que permitiese aumentar aún más la productividad del sistema catalítico y/o la proporción de la poliolefina resultante que es insoluble en n-heptano hirviente.

5

Se ha encontrado que este cometido se puede resolver empleando un componente de catalizador que se ha tratado después de la molienda y antes de emplearlo en la polimerización con tetracloruro de titanio y un éter y/o éster.

10

El objeto de la invención consiste, por consiguiente, en un procedimiento para preparar poli- $\alpha$ -olefinas mediante polimerización de  $\alpha$ -olefinas a temperaturas de 0 a 150°C y presiones de 1 a 100 atmósferas absolutas con la ayuda de un sistema de catalizador que consta de un componente conteniendo titanio (1) que a su vez se compone de una sustancia de la fórmula  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  con un diámetro de partícula máximo de 2 mm, así como un donador de electrones orgánico (1,2) conteniendo átomos de fósforo, nitrógeno y/o de oxígeno, que se ha molido conjuntamente con la sustancia (1.1) para formar un compuesto complejo, y un componente conteniendo aluminio (2) que se compone de una sustancia de la fórmula  $Al(C_nH_{2.n+1})_3$  ó  $Al(C_nH_{2.n+1})_2Cl$  o una mezcla de tales sustancias, significando n en cada caso un número entero de entre 2 y 6, con de condición que la relación molar del

15

20

25

titanio contenido en la sustancia  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  (1.1) al donador de electrones (1.2), sea de 10:5 hasta 10:1 y la relación molar del titanio contenido en la sustancia (1.1) al componente conteniendo aluminio (2) sea de 10:5 hasta 5 10:300, en cuyo procedimiento se muele la sustancia de la fórmula  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  (1.1) con el donador de electrones (1.2) durante un periodo de 10 a 70 horas sin sustancias auxiliares o adicionales en un molino vibratorio con bolas de acero de un diámetro de 6 a 60 mm a una aceleración de 10 molienda de 30 a 70 m.seg<sup>-2</sup> y a una temperatura que se encuentra 4 a 10°C por debajo de la temperatura a la cual comienzan a aglomerarse las partículas del producto de molienda. El procedimiento de la invención está caracterizado porque se trata el componente catalítico después de la molienda y antes de la 15 polimerización con tetracloruro de titanio o un éter y/o éster.

El componente catalítico se trata poniéndolo en contacto simultáneamente o sucesivamente y en forma directa con el 20 tetracloruro de titanio con el éter o éster en un diluyente. Como diluyentes se prestan sobre todo los hidrocarburos, tales como hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno o las mezclas de estos líquidos entre si.

25 Convenientemente, se emplearán 0,2 a 2,0 partes en peso de

tetrachloruro de titanio por una parte en peso de catalizador. Del éter o éster se emplearán, convenientemente, 0,15 hasta 1,5 partes en peso, referido a una parte en peso del catalizador.

5

Como éteres entran en consideración sobre todo el diisopentiléter, pero también el diisopropiléter, di-n-butiléter, di-n-hexiléter, di-etilhexiléter, dibenciléter, difeniléter, anisol, fenetol, fenilbutiléter, fenilisoamiléter.

10

Entre los ésteres son especialmente apropiados p. ej. el isoamiléter del ácido isovaleriánico, el benciléster del ácido isovaleriánico, el isoamiléter del ácido acético, el isoamiléter del ácido benzoico, el isoamiléter del ácido bórico.

15

El tratamiento se realiza a una temperatura convenientemente comprendida entre 20 y 120°C. El período de tratamiento debe ser, como mínimo, 10 minutos y, como máximo, 200 minutos.

20

Después del tratamiento con tetrachloruro de titanio y un éter y/o éster se separa el componente catalítico bajo exclusión de aire, se lava varias veces con el agente de suspensión y se seca bajo una atmósfera de gas inerte. Ahora se puede emplearlo para la polimerización.

25

Las  $\alpha$ -olefinas a polimerizar deberán ser como siempre lo más puras posible. Como  $\alpha$ -olefinas entran en consideración especialmente aquellas con 3 a 6 átomos de carbono, a saber el propeno, buteno-(1), 4-metilpenteno(1) y el hexeno(1). Las  $\alpha$ -olefinas se pueden emplear solas o como mezcla de dos a más sustancias individuales también con etileno como comonomero (para la obtención de copolimerizado).

La sustancia de la fórmula  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  (1.1) es la que suele utilizarse en la polimerización de  $\alpha$ -olefinas y se obtiene en el comercio.

Como donadores de electrones (1.2) se prestan los compuestos orgánicos tradicionales que llevan átomos de fósforo, nitrógeno y/o oxígeno. Tales donadores de electrones están descritos, por ejemplo, en la memoria de patente estadounidense 3 186 977, las memorias de patente austriaca 279 157, 285 932 y 285 933, las publicaciones de solicitud de patente alemana DAS 15 95 303, DOS 20 52 525 y DOS 20 56 749. Son apropiados, por ejemplo, las fosfinas y los óxidos fosfínicos, así como las aminas primarias y secundarias con en cada caso 2 a 21 átomos de carbono, y los compuestos conteniendo grupos éter y éster.

Ejemplos de donadores de electrones apropiados son la tri-

fenilfosfina, el óxido de trifenilfosfina, la triisopropilfosfina, la tri-n-butilfosfina, el óxido de tri-n-butilfosfina, la triamida de ácido hexametilfosfórico, la piridina, la  $\alpha$ -picolina, así como la dimetilamina, trimetilamina, butilamina, dibutilamina, diisobutilamina, tributilamina, difenilamina, dicitclohexilamina, dimetilanolina, dibutilanolina, dimetilciclohexilamina, dibutilciclohexilamina, dibencilamina, tribencilamina.

5  
10 De los compuestos llevando átomos de oxígeno se prestan sobre todo los éteres o ésteres.

Entre los ésteres son apropiados: el etiléster de ácido acético, el butiléster de ácido acético, el isoamiléster de ácido acético, el isoamiléster de ácido isovaleriánico, el benciléster de ácido isovaleriánico, el etiléster de ácido benzoico, el butiléster de ácido benzoico, el isoamiléster de ácido benzoico, el triisoamiléster de ácido bórico.

15  
20 Entre los éteres se prestan sobre todo: el di-n-propiléter, el diisopropiléter, el di-n-butiléter, el di-n-pentiléter, el diisopentiléter, el di-n-hexiléter, el di-etilhexiléter, el dibenciléter, el anisol, fenetol, el fenilbutiléter, el fenilisoamiléter, el difeniléter.

25

Las sustancias de la fórmula  $Al(C_nH_{2n+1})_3$  y  $Al(C_nH_{2n+1})_2Cl$   
(2) también son las tradicionales, empleándose particularmente  
aquellas en cuya fórmula n significa un número entero de 2 a 4.  
Sean mencionados por ejemplo: aluminotriisobutilo, aluminio-  
5 trietilo, cloruro de aluminodietilo y las mezclas de estas  
sustancias.

El nuevo procedimiento como tal - con excepción de la caracte-  
rística de la invención - se puede realizar en la forma  
10 convencional, p. ej. aplicando en forma correspondiente las  
enseñanzas de la literatura arriba citada.

En el nuevo procedimiento se emplea un sistema de catalizador  
en el cual se han molido las sustancias de la fórmula  
15  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  (1.1) conjuntamente con el donador de  
electrones en ausencia de sustancias auxiliares o adicionales  
durante 10 a 70, preferentemente 20 a 50 horas en un molino  
vibratorio de bolas de aceros que tienen un diámetro de 6 a 60,  
preferentemente 15 a 35 mm, a una aceleración de molienda  
20 de 30 a 70, preferentemente 40 a 60  $m.seg^{-2}$  y una temperatura  
que es 4 a 10°C, preferentemente 5 a 8°C más baja que la tem-  
peratura a la cual comienzan a aglomerarse las partículas  
del producto de molienda.

Con el fin de lograr el perfeccionamiento deseado es preciso  
25 observar todas las condiciones críticas mencionadas, sobre todo

la térmica. La condición térmica significa para la práctica que la molienda tiene que llevarse a cabo a una temperatura lo más elevada posible, pero no tan elevada que las partículas comiencen a aglomerarse. La temperatura apropiada en cada caso para el donador de electrones respectivo puede determinarse empíricamente en un simple ensayo previo, p. ej. comenzando el proceso de molienda a una temperatura relativamente baja y elevando la temperatura lentamente durante la molienda hasta alcanzarse la temperatura a la cual las partículas del producto de molienda comienzan a aglomerarse.

Ejemplo 1

a) Obtención del catalizador:

Se preparan 50 g del componente titánico moliendo  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  con un tamaño de partícula máximo de 2 mm en un molino vibratorio con tributilfosfina en la relación molar de 6:1. Las sustancias se muelen durante un período de 30 horas con bolas de acero de un diámetro de 25 mm a una aceleración de molienda de  $50 \text{ m. seg}^{-2}$  y una temperatura de  $10^\circ\text{C}$ . El producto de molienda se suspende en 150ml de heptano. Se agregan 30 ml de diisopentiléter y 8 ml de tetracloruro de titanio y se agita 30 minutos a  $70^\circ\text{C}$ . A continuación, se separa el sólido bajo una atmósfera de gas inerte sobre una pieza sinterizada de vidrio, se lava varias veces con heptano y se seca.

Se obtienen 40,1 g del componente de catalizador que se emplea para la polimerización .

b) Polimerización:

- 5 A una suspensión de 1 parte del componente de catalizador arriba descrito en 500 partes de gasolina se agrega 1,9 partes de cloruro de aluminodietilo y se introduce propileno durante 3 horas a 65°C. A continuación, se interrumpe la polimerización, se precipita el polimerizado cuantitativamente con metanol y se seca en un armario de desecación al vacío. Se obtienen 155 partes de polipropileno que presenta una proporción soluble en heptano hirviente de un 98,1%.
- 10

Ejemplo 2

- 15 a) Obtención del catalizador:

Se preparan 50 g del componente conteniendo titanio moliendo  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  y isoamiléster de ácido benzoico en el molino vibratorio en la forma descrita en el ejemplo 1. El producto de molienda se suspende en 150 ml de heptano. Se agregan 30 ml de diisopentiléter y 8 ml de tetracloruro de titanio. Se agita 30 minutos a 70°C y se separan los sólidos, obteniéndose 48 g de catalizador que se utiliza para la polimerización.

20

- 25 b) Polimerización:

A una suspensión de 1 parte del componente catalítico de 2a)

en 500 partes de gasolina se agregan 1 parte en peso de cloruro de aluminiodietilo. Se polimeriza como en el ejemplo 1 y se obtienen 165 partes de polipropileno que posee una proporción insoluble en heptano hirviente de un 97,5%.

5

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.

10

#### Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de poli- $\alpha$ -olefinas polimerizando  $\alpha$ -olefinas a temperaturas de 0 a 150°C y presiones de 1 a 100 atmósferas absolutas mediante un sistema catalítico que se compone de un componente conteniendo titanio (1) que a su vez consta de una sustancia de la fórmula  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  (1.1) con un diámetro de partícula máximo de 2 mm, así como un donador de electrones orgánico (1.2) presentando átomos de fósforo, nitrógeno y/o oxígeno que se ha molido con la sustancia de la fórmula  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  (1.1) para formar un compuesto complejo, y un componente conteniendo aluminio (2) que consta de una sustancia de la fórmula  $Al(C_nH_{2n+1})_3$  ó  $Al(C_nH_{2n+1})_2Cl$  o una mezcla de tales sustancias, significando n en cada caso un número entero de 2 a 6, con la condición

15

20

25

que la proporción molar del titanio en la sustancia de la fórmula  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  (1.1) al donador de electrones (1.2) sea de 10:5 hasta 10:1 y la proporción molar del mismo titanio al componente conteniendo aluminio (2) sea de 10:5 hasta 10:300, en el cual se emplea un sistema de catalizador cuyo componente de la fórmula  $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$  (1.1) se ha molido con el donador de electrones (1.2) en ausencia de sustancias auxiliares o adicionales durante 10 a 70 horas en un molino vibratorio de bolas de acero de un diámetro de 6 a 60 mm, a una aceleración de molienda de 30 a 70  $m.sec^{-2}$  y una temperatura que es 4 hasta 10°C más baja que la temperatura a la cual comienzan a aglomerarse las partículas del producto de molienda, caracterizado porque se trata el sistema de catalizador después de la molienda y antes de la polimerización con tetrácloruro de titanio y un éter.

2. Procedimiento para la obtención de poli- $\alpha$ -olefinas tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 13 ABR. 1977

BASF Aktiengesellschaft

Dr. GUSTAVO FERNÁNDEZ Y PONS  
Dr. GUSTAVO FERNÁNDEZ Y PONS

