

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

ES

11

21

23

NUM. 465381
FECHA DE PRESENTACION 23 DIC. 1977

A 1

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 26 58 939.9	32 FECHA 24.12.76	33 PAIS Rep. Federal Alemana
--	-----------------------------	--

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F; B01J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN COMPONENTE QUE CONTIENE TITANIO PARA CATALIZADORES DE TIPO ZIEGLER-NATTA.

71 SOLICITANTE (ES) BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES) Dr. HEINZ MUELLER-TAMM., Dr. HANS SCHICK., Dr. JAMES F.R. JAGGARD., Dr. JOHANN NICKL.
--

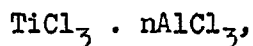
73 TITULAR (ES)

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un componente que contiene titanio de un catalizador para la homo y copolimerización de α -monoolefinas con 3 a 6 átomos de carbono según Ziegler-Natta, moliéndose conjuntamente

5

(a) un compuesto que contiene titanio de la fórmula general

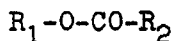


en la cual n representa un número de entre 0,01 y 1 y

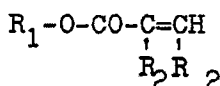
(b) un éster que contiene en total 2 a 34 átomos de carbono

10

de la fórmula general .



6



15

en la cual

R_1 significa (I) un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de carbono,

(II) un grupo fenilalquilo que contiene en total 7 a 23

átomos de carbono, en cuyo radical fenilo pueden estar sustitui-

dos hasta 5 átomos de hidrógeno por grupos alquilo con 1 hasta

20

5 átomos de carbono,

R_2 significa (I) hidrógeno, (II) un grupo alquilo con 1 a 18 átomos

de carbono, (III) un grupo fenilalquilo con 7 a 23 átomos de

carbono, en cuyo radical fenilo pueden estar sustituidos hasta

5 átomos de hidrógeno por grupos alquilo con 1 a 5 átomos de

25

carbono, (IV) un grupo fenilo o (V) un grupo alquilfenilo con

en total 7 a 23 átomos de carbono, en cuyo radical fenilo pueden estar sustituidos hasta 5 átomos de hidrógeno por grupos alquilo con 1 a 5 átomos de carbono.

5 De esta clase de procedimientos se conocen una serie de variantes, todos destinados a preparar componentes conteniendo titanio que al activarlos con compuestos de aluminio orgánicos o similares dan catalizadores para la polimerización de α -olefinas que poseen elevados rendimientos en poli- α -olefinas y/o poli- α -olefinas con una
10 proporción relativamente elevada en polimerizado estereo-regular.

Los procedimientos conocidos han sido muy eficaces; cierto inconveniente reside en que los componentes titánicos correspondientes al ser usados en catalizadores de tipo Ziegler-Natta para la poli-
15 merización de α -olefinas o bien proporcionan polimerizados con una estereo-regularidad (isotacticidad) relativamente elevada pero con rendimientos específicos relativamente bajos a vice versa.

La presente invención tiene por cometido presentar un procedimiento
20 de la categoría arriba definida que permitiese preparar aquellos componentes conteniendo titanio que no tienen el inconveniente mencionado o en forma mucho menos marcada.

Se ha encontrado que el cometido propuesto se puede resolver
25 trabajando bajo determinadas condiciones físicas de molienda,

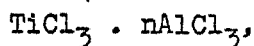
mezclando las sustancias de partida en forma especial y moliéndolas hasta determinado grado crítico, y tratando en forma especial el producto bruto del componente titánico deseado que se va formando.

5

El objeto de la presente invención consiste, por lo tanto, en un procedimiento para preparar un componente que contiene titanio de un catalizador para la homo y copolimerización de α -monoolefinas con 3 a 6 átomos de carbono según Ziegler-Natta, moliéndose conjuntamente

10

(a) un compuesto que contiene titanio de la fórmula general

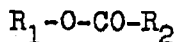


en la cual n representa un número de entre 0,01 y 1 y

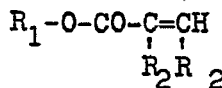
(b) un éster que contiene en total 2 a 34 átomos de carbono

15

de la fórmula general



6



20

en la cual

R_1 significa (I) un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de carbono,

(II) un grupo fenilalquilo que contiene en total 7 a 23

átomos de carbono, en cuyo radical fenilo pueden estar sustituidos hasta 5 átomos de hidrógeno por grupos alquilo con 1 hasta

25

5 átomos de carbono,

- R₂ significa (I) hidrógeno, (II) un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, (III) un grupo fenilalquilo con 7 a 23 átomos de carbono, en cuyo radical fenilo pueden estar sustituidos hasta 5 átomos de hidrógeno por grupos alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, (IV) un grupo fenilo o (V) un grupo alquilfenilo con en total 7 a 23 átomos de carbono, en cuyo radical fenilo pueden estar sustituidos hasta 5 átomos de hidrógeno por grupos alquilo con 1 a 5 átomos de carbono.
- 10 El procedimiento de la invención está caracterizado porque
- (1) se trabaja con un molino vibratorio que posee una aceleración de molienda de 30 a 80, especialmente 45 a 55 m . seg.⁻²,
 - (2) se carga el molino primero con el compuesto (a) y se muele - en caso dado - a una temperatura de -50 a +100°C, especialmente 15 -30 a +50°C por un período de 0,5 a 100, especialmente 2 a 20 horas en ausencia de diluyentes,
 - (3) se agrega, moliendo el producto de molienda a una temperatura de -50 a +80°C, especialmente -30 a +60°C, la cantidad en éster (b) que corresponde a una relación de aluminio contenido 20 en el componente titánico (a) : éster (b) de 1:5 hasta 1:0,05, especialmente 1:2 hasta 1:0,7, realizándose la adición en continuo o en pequeñas porciones, en ausencia de diluyentes y con una velocidad de 0,01 a 200, especialmente 10 a 80 ml/Min por 2,5 kg de componente (a),
 - 25 (4) se ajusta el producto de molienda bajo molienda a una tem-

peratura de +10 a +100, especialmente +20 a +60°C y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo que es necesario para eliminar del componente (a) 5 a 85, especialmente 10 a 70% del tricloruro de aluminio originalmente contenido en él,

- 5 (5) - en caso dado - se lava el producto obtenido según (4) con por lo menos 0,6 veces su cantidad ponderal de un hidrocarburo que es líquido bajo condiciones normales y hierve por debajo de 150, especialmente por debajo de 100°C y se seca, y
- 10 (6) se muele el producto obtenido según (4) ó (5) ulteriormente por un período de 5 a 60, especialmente 10 a 30 minutos a una temperatura de -50 a -10°C, especialmente -40 a -20°C en ausencia de diluyentes.

15 Acerca de las sustancias a emplear según el nuevo procedimiento puede decirse lo siguiente:

Los compuestos que contienen titanio (a) de la fórmula general indicada son los tradicionales, p. ej. aquellos que se obtienen por cocrystalización de $TiCl_3$ y $AlCl_3$ o reducción de $TiCl_4$ mediante aluminio o mezclas de aluminio y titanio. Son particularmente apropiados los productos de cocrystalización de la fórmula $TiCl_3 \cdot \frac{1}{3} AlCl_3$. Los compuestos (a) que entran en consideración se consiguen en el comercio de manera que no se precisan más detalles.

25

Los ésteres (b) con la fórmula general indicada también son los tradicionales que corresponden a esta fórmula, especialmente aquellos en los cuales R^1 significa un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, n-pentilo, i-pentilo, n-hexilo o bencilo; R^2 significa

5 hidrógeno o un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, i-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, fenilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, 4-fenilbutilo ó 5-fenilpentilo.

Como ésteres (b) apropiados sean mencionados el etiléster de ácido acético, butiléster de ácido acético, etiléster de ácido n-butírico

10. y el butiléster de ácido acrílico.

Son especialmente apropiados el etiléster de ácido propiónico, etiléster de ácido n-valeriánico, etiléster de ácido fenilacético,

15 etiléster de ácido 3-fenilpropiónico, etiléster de ácido 4-fenilbutírico y el butiléster de ácido metacrílico.

El hidrocarburo que se emplea en la etapa (5) puede ser uno de los que se suelen usar conjuntamente con catalizadores de tipo

20 Ziegler-Natta o bien su componente que contiene titanio sin peligro para el catalizador, p.ej. en la polimerización de α -monoolefinas. Algunos ejemplos de hidrocarburos apropiados son: los pentanos, heptanos, bencinas y ciclohexano.

25 La realización del procedimiento de la invención es muy simple y no

es necesario detallarlo para el perito. Cabe mencionar que el grado de la eliminación parcial del cloruro de aluminio del compuesto conteniendo titanio que es importante para la etapa (4) puede determinarse fácilmente: de tiempo en tiempo se saca una prueba del producto de molienda, se lava, empleando los hidrocarburos que se usan en la etapa (5), se seca y se analiza el sólido obtenido.

Los componentes conteniendo titanio para catalizadores de tipo Ziegler-Natta que se prepararon según la invención se pueden emplear en forma convencional en la polimerización de α -olefinas, es decir este componente titánico se usará generalmente en combinación con un activador metalorgánico, especialmente con compuestos aluminioalquilo de las fórmulas $Al(\text{alquilo})_3$ o $ClAl(\text{alquilo})_2$, que presentan uno a ocho átomos de carbono por radical alquilo, y sobre todo con trietilaluminio o cloruro de dietilaluminio.

Se obtienen resultados particularmente favorables en la polimerización seca de α -olefinas, es decir en ausencia de medios auxiliares líquidos; pero también es perfectamente posible polimerizar en presencia de medios auxiliares líquidos. El peso molecular puede ajustarse mediante los reguladores convencionales, especialmente hidrógeno. Son apropiadas para ser polimerizadas aquellas α -olefinas que poseen tres a seis átomos de carbono, especialmente propileno, buteno-1 y 4-metilpenteno-1.

25

Ejemplo 1

Obtención del componente titánico

Se parte de

a) un compuesto titánico de la fórmula $TiCl_3 \cdot \frac{1}{3} AlCl_3$

5 y

b) un etiléster de ácido n-valeriánico.

La molienda se realiza en un molino vibratorio con un volumen útil de 10 litros.

10

Se procede de tal forma que

(1) se hace marchar el molino con una velocidad de $53 \text{ m} \cdot \text{seg}^{-2}$,

(2) se carga el molino con 2,4 kg del compuesto (a) y se muele durante 14 horas a una temperatura de 15°C en ausencia de diluyentes,

15

(3) se agrega, moliendo a una temperatura de -24°C , la cantidad en éster (b) que corresponde a la relación molar de aluminio en el compuesto (a): éster (b) de 1:1, en forma continua y con una velocidad de 48 ml/Min por 2,5 kg de compuesto (a), en ausencia de diluyentes,

20

(4) se ajusta el producto bajo molienda a una temperatura de 40°C y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo que se necesita para eliminar del compuesto (a) un 24% del tricloruro de aluminio originalmente contenido en él,

25

(5) se lava el producto obtenido según (4) con 5,3 veces su cantidad

ponderal en hexano, y

(6) se seca el producto obtenido según (5) en presencia de argón y se muele ulteriormente durante 10 minutos a -30°C en ausencia de diluyentes.

5

Polimerización mediante el componente titánico

En un matr az agitador de 2 litros que est a cargado con 1,5 litros de heptano seco se introduce 1,0 gramo de componente que contiene titanio y 1,98 gramos de cloruro de dietilaluminio. Luego se poli-
10 meriza bajo agitación durante un período de 5 horas y siempre man-
teniendo constantes los parámetros: presión propilénica = 1 bar,
temperatura = 60°C mediante regulación, interrumpiendo, a con-
tinuación, la polimerización mediante adición de 20 ml de metanol.
Luego se separa el medio de suspensión por destilación.

15

De esta forma se obtienen 192 g de polipropileno, lo que corresponde a una productividad de 273 partes en peso de polipropileno por parte de compuesto titánico (a) - calculado como TiCl_3 . El poli-
propileno posee una proporción soluble en n-heptano hirviente de
20 1,5 por ciento en peso.

Ejemplo 2

Obtención del componente titánico

Se parte de

25 a) un compuesto titánico de la fórmula $\text{TiCl}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{AlCl}_3$ (comercial,

- finamente molido) y
b) un butiléster de ácido metacrílico.

5 La molienda se realiza en un molino vibratorio con un volumen útil de 10 litros.

Se procede de tal forma que

- (1) se hace marchar el molino con una velocidad de $50 \text{ m} \cdot \text{seg}^{-2}$,
- (2) se carga el molino con 2,4 kg del compuesto (a),
- 10 (3) se agrega, moliendo a una temperatura de -26°C , la cantidad en éster (b) que corresponde a la relación molar de aluminio en el compuesto (a) : éster (b) de 1:1, en pequeñas porciones y con una velocidad de 58 ml/Min por 2,5 kg de compuesto (a), en ausencia de diluyentes,
- 15 (4) se ajusta el producto bajo molienda a una temperatura de 40°C y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo que se necesita para eliminar del compuesto (a) un 12% del tricloruro de aluminio originalmente contenido en él,
- (5) se lava el producto obtenido según (4) con 5,5 veces su
20 cantidad ponderal en n-hexano, y
- (6) se seca el producto obtenido según (5) y se muele ulteriormente durante 12 minutos a -30°C en ausencia de diluyentes.

Polimerización mediante el componente que contiene titanio

25 Se trabaja en un matrás agitador de $0,8 \text{ m}^3$ de volumen, bajo una

presión propilénica de 28 bares, que se mantiene constante por regulación, y una cantidad de hidrógeno de 90 Nl/h a una temperatura de reacción de 70°C, que se mantiene constante por regulación, en ausencia de disolventes o diluyentes en un lecho que consta de 280 kg de polimerizado propilénico finamente particulado. El reactor funciona en continuo, de tal forma que se introduce cada vez separadamente 12 g/hora de componente titánico y 42 g/hora de $(C_2H_5)_2AlCl$.

La descarga del catalizador constituye un polipropileno finamente particulado (tamaño de partícula medio de unos 0,2 mm); contiene 32 ppm en peso de titanio, presenta una proporción soluble en n-heptano hirviendo de 44% en peso y una viscosidad intrínseca de 2,8 $\frac{dl}{g}$.

Ejemplo 3

Obtención del componente titánico

Se parte de

a) un compuesto titánico de la fórmula $TiCl_3 \cdot \frac{1}{3} AlCl_3$

y

b) un etiléster de ácido 4-fenilbutírico.

La molienda se realiza en un molino vibratorio con un volumen útil de 10 litros.

Se procede de tal forma que

- (1) se hace marchar el molino con una velocidad de $53 \text{ m} \cdot \text{seg}^{-2}$,
- (2) se carga el molino con 2,4 kg del compuesto (a) y se muele durante 15 horas a una temperatura de 15°C en ausencia de diluyentes,
5
- (3) se agrega, moliendo a una temperatura de -26°C , la cantidad en éster (b) que corresponde a la relación molar de aluminio en el compuesto (a) : éster (b) de 1:1, en forma continua y con una velocidad de 58 ml/Min por 2,5 kg de compuesto (a),
10 en ausencia de diluyentes,
- (4) se ajusta el producto bajo molienda a una temperatura de 4°C y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo que se necesita para eliminar del compuesto (a) un 12% del tricloruro de aluminio originalmente contenido en él,
- (5) se lava el producto obtenido según (4) con 5,2 veces su
15 cantidad ponderal en hexano, y
- (6) se seca el producto obtenido según (5) en presencia de argón y se muele ulteriormente durante 12 minutos a -30°C en ausencia de diluyentes.

20

Polimerización mediante el componente titánico

En una matrás agitador de 2 litros que está cargado con 1,5 litros de heptano seco se introduce 1,0 gramo de componente que contiene titanio y 1,67 gramos de cloruro de dietilaluminio. Luego se polimeriza bajo agitación durante un período de 5 horas y siempre man-
25

teniendo constantes los parámetros: presión propilénica = 1 bar, temperatura = 60°C mediante regulación, interrumpiendo, a continuación, la polimerización mediante adición de 20 ml de metanol. Luego se separa el medio de suspensión por destilación.

5

De esta forma se obtienen 159 g de polipropileno, lo que corresponde a una productividad de 268 partes en peso de polipropileno por parte en peso de compuesto titánico (a) - calculado como $TiCl_3$. El polipropileno posee una proporción soluble en n-heptano hirviendo de 1,6 por ciento en peso.

10

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.

15

20

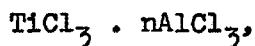
25

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de un componente que contiene titanio de un catalizador destinado para la homo y copolimerización de α -monoolefinas con 3 a 6 átomos de carbono según Ziegler-Natta, moliéndose conjuntamente

5

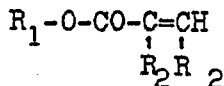
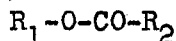
(a) un compuesto que contiene titanio de la fórmula general



en la cual n representa un número de entre 0,01 y 1 y

(b) un éster que contiene en total 2 a 34 átomos de carbono de la fórmula general

10



6

15

en la cual

R₁ significa (I) un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de carbono,

(II) un grupo fenilalquilo que contiene en total 7 a 23

átomos de carbono, en cuyo radical fenilo pueden estar sustitui-

dos hasta 5 átomos de hidrógeno por grupos alquilo con 1 hasta

20

5 átomos de carbono,

R₂ significa (I) hidrógeno, (II) un grupo alquilo con 1 a 18 átomos

de carbono, (III) un grupo fenilalquilo con 7 a 23 átomos de

carbono, en cuyo radical fenilo pueden estar sustituidos hasta

5 átomos de hidrógeno por grupos alquilo con 1 a 5 átomos de

25

carbono, (IV) un grupo fenilo o (V) un grupo alquilfenilo con

en total 7 a 23 átomos de carbono, en cuyo radical fenilo pueden estar sustituidos hasta 5 átomos de hidrógeno por grupos alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,

caracterizado porque

- 5 (1) se trabaja con un molino vibratorio que posee una aceleración de molienda de 30 a 80 m . seg⁻²,
- (2) se carga el molino primero con el compuesto (a) y se muele - en caso dado - a una temperatura de -50 a +100°C, por un período de 0,5 a 100 horas en ausencia de diluyente,
- 10 (3) se agrega, moliendo el producto de molienda a una temperatura de -50 a +80°C, la cantidad en éster (b) que corresponde a una relación de aluminio contenido en el componente titánico () : éster (b) de 1:5 hasta 1:0,05, realizándose la adición en continuo o en pequeñas porciones en ausencia de diluyentes y con
- 15 una velocidad de 0,01 a 200 ml/Min por 2,5 kg de componente (a),
- (4) se ajusta el producto de molienda bajo molienda a una temperatura de +10 a +100°C y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo que es necesario para eliminar del componente (a) 5 a 85% del tricloruro de aluminio originalmente contenido en él,
- 20 (5) se lava- en caso dado - el producto obtenido según (4) con por lo menos 0,6 veces su cantidad ponderal de un hidrocarburo que es líquido bajo condiciones normales y hierve por debajo de 150°C y se seca y
- (6) se muele el producto obtenido según (4) ó (5) ulteriormente
- 25 por un período de 5 a 60 minutos a una temperatura de -50 a

-10°C en ausencia de diluyentes.

2. Procedimiento para la obtención de un componente que contiene
titanio tal y como queda sustancialmente descrito en la presente
5 Memoria.

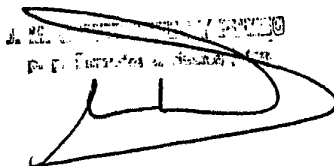
Esta Memoria consta de 17 páginas escritas a máquina por una
sola cara.

10

Madrid, 23 DIC. 1977

EASF Aktiengesellschaft

15

A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains some illegible text, possibly a date or reference number.

20

25