

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



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

~~24 JUN 1978~~ **INVENCIÓN**

20 JUL 1978

19 ES	11 21	NUMERO 405383	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 23 DIC. 1977	

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 58 937.7	24.12.76	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F; B01S	

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

71 SOLICITANTE (S)
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.

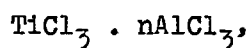
73 TITULAR (ES)

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

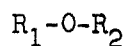
(a) un compuesto que contiene titanio de la fórmula general



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

(b) un éter que contiene en total 4 a 30 átomos de carbono de la fórmula general

10



en la cual

R^1 y R^2 son iguales o diferentes y representan un grupo alquilo de cadena abierta con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo con 1 a 8 átomos de carbono.

15

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 proporción relativamente elevada en polimerizado estereo-regular.

20

Los procedimientos conocidos han sido muy eficaces; cierto incon-

25

veniente reside en que los componentes titánicos correspondientes al ser usados en catalizadores de tipo Ziegler-Natta para la polimerización 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 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 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.

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

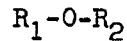
(a) un compuesto que contiene titanio de la fórmula general



en la cual n representa un número de entre 0,01 y 1, especialmente entre 0,1 y 0,4, y

- (b) un éter que contiene en total 4 a 30 átomos de carbono, en especial 6 a 16 átomos de carbono de la fórmula general

5



en la cual

R^1 y R^2 son iguales o diferentes y representan un grupo alquilo de cadena abierta con 1 a 15, especialmente 3 a 8 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo con 1 a 8 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 $m \cdot seg.^{-2}$,
- (2) se carga el molino primero con el compuesto (a) y se muele - en caso dado - a una temperatura de -50 a $+100^{\circ}C$, especialmente -30 a $+50^{\circ}C$ 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 $+80^{\circ}C$, especialmente -30 a $+60^{\circ}C$, la cantidad en éter (b) que corresponde a una relación de aluminio contenido en el componente titánico (a) : éter (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 1 a 30 ml/Min por 2,5 kg de componente (a),
- (4) se ajusta el producto de molienda bajo molienda a una tem-

15

20

25

- peratura de -10 a +100, especialmente + 0 a +60°C y se mantiene a esta temperature durante el tiempo que es necesario para eliminar del componente (a) 6 a 85, especialmente 15 a 60% del tricloruro de aluminio originalmente contenido en él,
- 5 (5) 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
- 10 (6) se seca el producto obtenido según (5) y se muele ulteriormente por un período de 5 a 60, especialmente 10 a 30 minutos a una temperatura de -50 a +10°C, especialmente -40 a -10°C en ausencia de diluyentes,
- 15 (7) se suspende el producto obtenido según (6) en 0,5 a 60, especialmente 1 a 20 veces su cantidad ponderal de un hidrocarburo líquido bajo condiciones normales que hierve por debajo de 150°C, especialmente por debajo de 100°C,
- 20 (8) se mezcla la suspensión obtenida según (7) con tanto éter (b) que se obtenga una relación molar de titanio del componente (a) a éter (b) de 1:0,05 hasta 1:5, especialmente 1:0,1 hasta 1:2,5 y se mantiene la mezcla por lo menos 5 minutos en fuerte movimiento a una temperatura de 0 a 90°C, especialmente 10 a 70°C,
- 25 (9) se separa el sólido de la suspensión obtenida según (8) y se lava con por lo menos una vez su cantidad ponderal de un hidrocarburo líquido bajo condiciones normales que hierve por debajo

de 150°C, especialmente por debajo de 100°C, y
(10) se seca el producto obtenido según (9) y se muele ulterior-
mente durante 5 a 60, especialmente 10 a 30 minutos a una
temperatura de -50 a +10, especialmente -30 a -10°C en
5 ausencia de diluyentes.

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

10 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
15 $TiCl_3 \cdot \frac{1}{3} AlCl_3$. Los compuestos (a) que entran en consideración
se consiguen en el comercio de manera que no se precisan más
detalles.

Los éteres (b) con la fórmula general indicada también son los
20 tradicionales que corresponden a esta fórmula, especialmente aquellos
en los cuales R^1 o R^2 significa un grupo metilo, etilo, propilo,
butilo, amilo, hexilo o fenilo. Algunos compuestos apropiados de
esta categoría se describen, por ejemplo, en la memoria de patente
estadounidense 3 116 274.

25

/7

Como éteres (b) apropiados sean mencionados el di-n-propiléter, di-n-butiléter, di-n-amiléter, di-isoamiléter, di-n-hexiléter y el metilfenil y etilfeniléter.

- 5 Son especialmente apropiados el di-n-butiléter, di-isoamiléter y metilfeniléter.

El hidrocarburo que se emplea en las etapas (5), (7) y (9) puede ser uno de los que se suelen usar conjuntamente con catalizadores de tipo Ziegler-Natta o bien su componente que contiene titanio sin 10 peligro para el catalizador, p. ej. en la polimerización de α -mono-olefinas. Algunos ejemplos de hidrocarburos apropiados son: los pentanos, heptanos, bencinas y ciclohexano.

- 15 La realización del procedimiento de la invención es muy simple y no es necesario destallarlo 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 20 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 25

decir este componente titánico se usará generalmente en combinación con un activador metalorgánico, especialmente con compuestos aluminioalquilo de las fórmulas $\text{Al}(\text{alquilo})_3$ o $\text{ClAl}(\text{alquilo})_2$, 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.

15

20

25

Ejemplo

Obtención del componente titánico

Se parte de

- 5 a) un compuesto titánico de la fórmula $TiCl_3 \cdot \frac{1}{3} AlCl_3$
y
b) un diisoamiléter

La molienda se realiza en un molino vibratorio con un volumen útil de 3, litros.

10

Se procede de tal forma que

- (1) se hace marchar el molino con una velocidad de $48 \text{ m} \cdot \text{seg}^{-2}$,
(2) se carga el molino con 0,25kg del compuesto (a) y se muele durante 15, horas a una temperatura de 16°C en ausencia de diluyentes,
15 (3) se agrega, moliendo a una temperatura de -30°C , la cantidad en éter (b) que corresponde a la relación molar de aluminio en el compuesto (a): éter (b) de 1:0,33 en forma continua y con una velocidad de 0,57 ml/Min por 2,5 kg de compuesto (a),
20 en ausencia de diluyentes,
(4) se ajusta el producto bajo molienda a una temperatura de 50°C y, se mantiene a esta temperatura durante el tiempo que se necesita para eliminar del compuesto (a) un 49% del tri-cloruro de aluminio originalmente contenido en él,
25 (5) se lava el producto obtenido según (4) con 1,9 veces su cantidad

ponderal en pentano, y

- (6) se seca el producto obtenido según (5) en presencia de argón y se muele ulteriormente durante 5 minutos a -30°C en ausencia de diluyentes,
- 5 (7) se suspende el producto obtenido en 1,4 veces su cantidad ponderal de hexano,
- (8) se mezcla la suspensión obtenida según (7) con una cantidad tal de diisoamiléter (b) que se obtenga una relación molar de titanio del componente titánico (1) : éter (b) de 1:0,5 y se
- 10 agita la mezcla intensivamente durante 60 minutos a una temperatura de 30°C ,
- (9) se separa el sólido de la suspensión obtenida según (8) y se lava con 2,6 veces su cantidad ponderal de hexano y
- (10) se seca el producto obtenido según (9) en presencia de argón
- 15 y se muele ulteriormente durante 15 minutos a -30°C en ausencia de diluyentes.

Polimerización mediante el componente titánico

En un matrás agitador de 2 litros que está cargado con 1,5 litros

20 de heptano seco se introduce 1,11 gramo de componente que contiene titanio y 1,5 gramos de cloruro de dietilaluminio. Luego se polimeriza bajo agitación durante un período de 5 horas y siempre manteniendo constantes los parámetros: presión propilénica = 1 bar, temperatura = 60°C mediante regulación, interrumpiendo, a con-

25 tinuación, la polimerización mediante adición de 20 ml de metanol. Luego se separa el medio de suspensión por destilación.

De esta forma se obtienen 192 g de polipropileno, lo que corresponde a una productividad de 33⁴ partes en peso de polipropileno por parte de compuesto titánico (a) - calculado como $TiCl_3$. El polipropileno posee una proporción soluble en n-heptano hirviente de 2,0 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

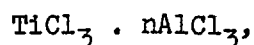
25

REIVINDICACIONES

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

5

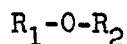
(a) un compuesto que contiene titanio de la fórmula general



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

(b) un éter que contiene en total 4 a 30 átomos de carbono de la fórmula general

10



en la cual

R^1 y R^2 son iguales o diferentes y representan un grupo alquilo de cadena abierta con 1 a 15 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo con 1 a 8 átomos de carbono,

15

caracterizado porque

(1) se trabaja con un molino vibratorio que posee una aceleración de molienda de 30 a 80 m . seg⁻²,

20

(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,

(3) se agrega, moliendo el producto de molienda a una temperatura de -50 a +80°C, la cantidad en éter (b) que corresponde a una relación de aluminio contenido en el componente titánico (a) :

25

- éter (b) de 1:5 hasta 1:0,05, realizándose la adición en continuo o en pequeñas porciones en ausencia de diluyentes y con una velocidad de 0,01 a 200 ml/Min por 2,5 kg de componente (a),
- 5 (4) se ajusta el producto de molienda bajo molienda a una temperatura de -10 a $+100^{\circ}\text{C}$ y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo que es necesario para eliminar del componente (a) 6 a 85% del tricloruro de aluminio originalmente contenido en él,
- 10 (5) 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°C y se seca y
- (6) se seca el producto obtenido según (5) y se muele ulteriormente por un período de 5 a 60 minutos a una temperatura de -50 a $+10^{\circ}\text{C}$ en ausencia de diluyentes,
- 15 (7) se suspende el producto obtenido según (6) en 0,5 a 60 veces su cantidad ponderal de un hidrocarburo líquido bajo condiciones normales que hierve por debajo de 150°C ,
- 20 (8) se mezcla la suspensión obtenida según (7) con tanto éter (b) que se obtenga una relación molar de titanio del componente (a) a éter (b) de 1:0,05 hasta 1:5, y se mantiene la mezcla por lo menos 5 minutos en fuerte movimiento a una temperatura de 0 a 90°C
- 25 (9) se separa el sólido de la suspensión obtenida según (8) y se lava con por lo menos una vez su cantidad ponderal de un hidrocarburo líquido bajo condiciones normales que hierve por debajo de 150°C , y

(10) se seca el producto obtenido según (9) y se muele ulteriormente durante 5 a 60 minutos a una temperatura de -50 a $+10^{\circ}\text{C}$ en ausencia de diluyentes.

5 2.- Procedimiento de obtención de un componente que contiene titanio para catalizadores de tipo Ziegler-Natta, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 DIC. 1977

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GONZÁLEZ ACEBO Y PARRON
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

