



266358  
266358

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 8 de Abril de 1961, con el núm. 266.358

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CABOT CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 125 High St., Boston, Massachusetts, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION".

Este invento se refiere a la polimerización y copolimerización de  $\alpha$ -mono-olefinas y diolefinas, como el etileno, propileno, buteno-1, estireno, isopreno y butadieno e incluyen dentro de sus límites nuevos catalizadores para dichas reacciones de polimerización.

Por consiguiente, un objeto principal del presente invento es proporcionar nuevos catalizadores para polimerizar  $\alpha$ -mono- y diolefinas y mezclas de las mismas.

Otro objeto del presente invento consiste en conseguir un nuevo procedimiento para la polimerización de  $\alpha$ -mono- y dio-

266358



lefinas y mezclas de las mismas.

Otros objetos del presente invento serán, en parte, evidentes y se deducirán, en parte, de lo que sigue:

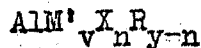
De acuerdo con el presente invento, las ~~α~~-mono- y  
5 diolefinas, de preferencia las que no contengan más de 8  
átomos de carbono, se polimerizan o copolimerizan median-  
te catalizadores que comprende (a) el producto de la reac-  
ción entre un aluminio-alcoholo y un sólido inorgánico en  
forma de partículas finamente divididas, de preferencia sí-  
lice o alúmina finamente dividida, y (b) un compuesto tipo  
10 halogenuro de un metal del grupo IVA, Va, VIa, VIIa ó VIII.  
La reacción de polimerización o copolimerización puede efec-  
tuarse a temperaturas apropiadas en el intervalo desde -25°  
C a 250°C, aproximadamente, y presiones que oscilan desde  
15 por debajo de la atmosférica hasta cualquier presión máxi-  
ma superior deseada, por ejemplo, 2000 kg/cm<sup>2</sup> ó incluso,  
presiones superiores.

Los sólidos inorgánicos preferidos con el objeto del  
presente invento son la alúmina y sílice pirogénicas, es  
20 decir, alúmina o sílice producidas mediante la oxidación  
en fase de vapor o hidrólisis de un compuesto de aluminio  
o silicio. Sin embargo, otros sólidos inorgánicos apropia-  
dos con el objeto del presente invento, comprende, en gene-  
ral, cualquier sustancia inorgánica que se halle disponible  
25 en forma de partículas finamente divididas, con grupos hi-  
droxilo en la superficie de las mismas. Por Ejemplo, son  
apropiados para el objeto del presente invento, en general,  
los óxidos, como el óxido de titanio, óxido de circonio,  
óxido de torio y óxido de magnésico, silicatos, como el -  
30 crisotilo, actinolita y crocidolita, aluminatos, como el co-  
rindón y la bauxita y el negro de humo.

266358



Los aluminio-alcoholes apropiados para el objeto del presente invento son los compuestos que responden a la fórmula general:



5

en la que Al es aluminio; M' es un metal del grupo I (en donde el número de grupo corresponde a la Tabla Periódica de Mendeleev); v es igual a 0 ó 1; cada X representa un halógeno cualquiera; n es igual a 0, 1 ó 2; cada R es cualquier radical monovalente de un hidrocarburo o hidruro; y el igual a 2, 3 ó 4; y en la que y — n es igual, al menos, a 2.

10

Ejemplos específicos de grupos R para la sustitución en la fórmula anterior incluyen el metilo, etilo, n-propilo isobutilo, n-amilo, isoamilo, hexilo, n-octilo, n-dodecilo y similares; 2-butenilo, 2-metil-2-butenilo y similares; ciclo-pentilmetilo, ciclohexiletilo, ciclo-pentiletilo, metil-ciclo-pentiletilo, 4-ciclohexeniletilo y similares; 2-feniletilo, 2-fenilpropilo,  $\alpha$ -naftiletilo, metilnaftiletilo y similares; ciclo-pentilo, ciclohexilo, 2-2,1-bicicloheptilo y similares; metilciclo-pentilo, dimetilciclo-pentilo, etilciclo-pentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, etilciclohexilo, isopropilciclohexilo, 5-ciclo-pentadienilo y similares; fenilciclo-pentilo, fenilciclohexilo y los correspondientes naftil-derivados de grupos cicloalcoholo y análogos; fenilo, toliilo, xililo, etilfenilo, xenilo, naftilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo, etilnaftilo y ciclohexilfenilo.

15

20

25

30

Son ejemplos de compuestos que responden a la fórmula anterior y que son, por tanto, apropiados para el objeto del presente invento el litio tetraetilaluminio, litio tetrahexilaluminio, fluoruro de potasio trioctilaluminio, bromuro de litio trietilaluminio, cloruro de di-isobutilaluminio e

266358



hidruro de di-isobutilaluminio y, en particular, los aluminioalcoholes puros, como el trihexilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio.

Aunque se observará que cuando todos los radicales R presentes en la fórmula general anteriormente definida son radicales hidruro, el compuesto resultante no se llama, normalmente, alcohol, los compuestos a los que les falta, al menos, un radical hidrocarbonado representan un número relativamente pequeño sobre el número total de compuestos incluidos en dicha fórmula general, que para el objeto del presente invento es más conveniente y no resulta ilógico que estos compuestos se incluyan en el término genérico de aluminio-alcohol. Por consiguiente, en la memoria y en las reivindicaciones se pretende y debe entenderse, por lo tanto, que el término aluminio-alcohol se refiera a todos los compuestos comprendidos en los límites de la fórmula general anteriormente definida.

Las condiciones en las que puede llevarse a cabo la reacción entre el aluminio-alcohol y el sólido finamente dividido se hallan sometidas a variaciones considerables. Sin embargo, con objeto de obtener un componente catalizador con una actividad excepcionalmente elevada y características y composición reproducibles, se ha encontrado que es de gran importancia que el sólido finamente dividido se halle esencialmente seco y anhidro (es decir, exento de agua molecular en cualquier forma) en el momento en que se pone en contacto con el aluminio-alcohol. Si el sólido finamente dividido a utilizar contiene agua molecular en cualquier forma y/o tiene tendencia a absorberla por exposición a la atmósfera húmeda etc., debe secarse inmediatamente antes de su empleo o bien, después de seco, debe mantenerse continuamente fuera del contacto con el vapor de

266358



agua hasta su utilización. Si no se observa la precaución de emplear un sólido esencialmente anhidro, finamente dividido, la reacción química deseada o bien no tiene lugar de ningún modo o no predomina en la extensión necesaria para producir un componente catalizador de actividad superior. En lugar de ello, se obtienen productos que, o son totalmente inactivos como componentes catalizadores, o son muy inferiores como componentes catalizadores, porque (a) se producen mucho menos polímero por gramo de catalizador y (b) la velocidad de reacción para la producción del polímero es muchísimo menor.

En general, la reacción puede llevarse a cabo poniendo en contacto el sólido finamente dividido con aluminio-alcoholo, de preferencia en una solución del mismo en un medio hidrocarbonado inerte, y manteniendo los dos reactivos en contacto íntimo durante un período de tiempo suficiente para efectuar la reacción química deseada que da lugar a la unión química del aluminio-alcoholo al sólido finamente dividido. El periodo de tiempo necesario para llevar a cabo en un grado determinado dicha reacción y unión química depende, en gran parte, de la temperatura de la mezcla de reacción.

En términos generales, puede utilizarse satisfactoriamente cualquier temperatura entre 0°C y 100°C, aproximadamente, pero, generalmente, se utilizará la temperatura ambiente o superior. Suponiendo que se han tomado medidas para el contacto íntimo del sólido anhidro finamente dividido y del aluminio-alcoholo, el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción química precisa variará desde periodos del orden de un minuto a temperaturas de



266358

unos 100°C ó superiores, a períodos del orden de 20 minutos a temperaturas de unos 10-20°C. Temperaturas esencialmente superiores a unos 100°C, por ejemplo 150-175°C, provocan frecuentemente la descomposición de los aluminio-alcoholo y, por otra parte, son completamente innecesarias y, por lo tanto, de poco o ningún interés.

Aunque el empleo del aluminio-alcoholo, en forma líquida o solución produce excelentes resultados, la reacción del aluminio-alcoholo con el sólido finamente dividido puede efectuarse también si este último se expone a cantidades suficientes de los vapores de un aluminio-alcoholo, en condiciones de temperatura y tiempo análogas a las discutidas anteriormente. Dichos vapores pueden introducirse a su propia presión de vapor, utilizando un vacío parcial si fuese necesario, o con el auxilio de un gas inerte, seco transportador, como el nitrógeno. Este tratamiento en fase de vapor puede conseguirse de cualquier forma apropiada, por ejemplo, haciendo circular los vapores a través del sólido dividido en un reactor de lecho fijo, móvil o fluidizado.

La realización de una reacción química efectiva de extensión controlada entre el sólido finamente dividido y el aluminio-alcoholo es de máxima importancia para obtener los componentes del catalizador excepcionalmente activos y eficaces descritos en este invento, es decir, los gramos de polímero que pueden producirse por gramo de catalizador empleado dependen, en general, en gran manera, de la cantidad de aluminio alcoholado combinado químicamente, con un peso determinado del citado sólido finamente dividido. Por consiguiente, para preparar los sólidos finamente divi-

266358



5 didos que han reaccionado en su superficie, del presente in-  
vento, debe tenerse en cuenta que cuanto más pequeño sea el  
tamaño medio de partícula del sólido y cuanto mayor sea la  
cantidad de grupos hidroxilo en la superficie del mismo, tan  
5 to mayor será la actividad potencial y la eficacia del com-  
ponente catalizador resultante que puede producirse a partir  
del mismo. Por lo tanto, es importante emplear como material  
de partida sólidos finamente divididos, en forma de partículas,  
que tengan un diámetro medio de partícula menor de una micra,  
10 aproximadamente, y, de preferencia, menor que 0,1 micras y un  
contenido considerable en grupos hidroxilo en la superficie  
de los mismos. Por tanto, se prefieren óxidos pirógenos de  
metales o metaloides producidos por hidrólisis u oxidación  
en fase de vapor de un compuesto metálico o metaloídico, ya  
15 en general tienen un diámetro medio de partícula menor de 0,1  
micras, y una superficie que contenga, al menos, un 50% del  
número máximo de grupos hidroxilo teóricamente posible sobre  
la misma.

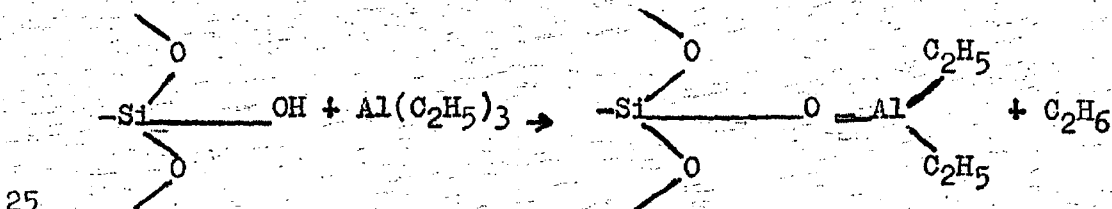
20 En resumen, para limitar esta discusión sobre la ex-  
tensión de la reacción entre los sólidos finamente divididos  
y el aluminio-alcoholo a los términos más sencillos posible,  
se supone que el sólido que ha reaccionado en su superficie  
puede describirse de la mejor manera y especificarse como si  
gue: Para comunicar una actividad catalítica óptima y pro-  
25 porcionar una eficacia catalítica máxima, cuando se utilicen  
con un determinado halogenuro de metal de transición en un  
sistema dado, se prefieren aquellos sólidos finamente divi-  
didos que tengan, al menos, aproximadamente,  $1 \times 10^{-4}$  átomos-  
gramo de aluminio alcoholado unido químicamente a la superfi-  
30 cie de los mismos, por gramo de dicho sólido. Sin embargo,

266358

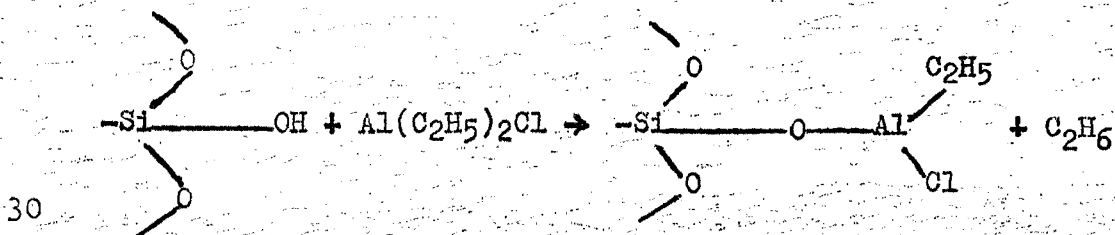


son además muy útiles y prácticos, en particular cuando por otras razones se deseen en el producto de polimerización final cantidades de una parte o más en peso del sólido por 100 partes de polímero, los sólidos que han reaccionado en su superficie, que contienen una cantidad tan pequeña como  $1 \times 10^{-5}$  átomos-gramo de aluminio alcoholado, combinado químicamente con la superficie de los mismos, por gramo de dicho sólido. Aunque no se comprende completamente el mecanismo de la reacción entre el aluminio-alcoholo y el sólido, es sabido que el aluminio-alcoholo reacciona con los grupos hidroxilo en la superficie del sólido liberando productos secundarios, como, por ejemplo, el alcano correspondiente, cuando reacciona un radical alcoholo, o hidrógeno cuando reacciona un radical hidruro. Se supone, aunque no se pretende limitarse a esta explicación, que el tipo de reacción que tiene lugar se representa correctamente por las siguientes ecuaciones ilustrativas, en las que la sílice sirve como sólido finamente dividido y el trietil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio y litio-tetraetil-aluminio actúan como aluminio-alcoholo.

ECUACION 1

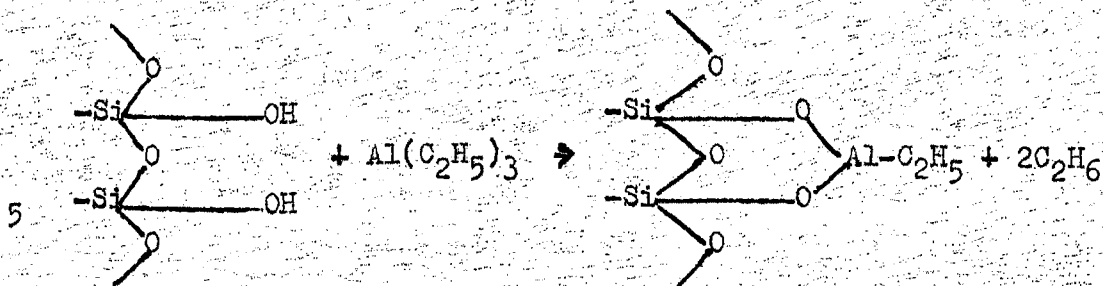
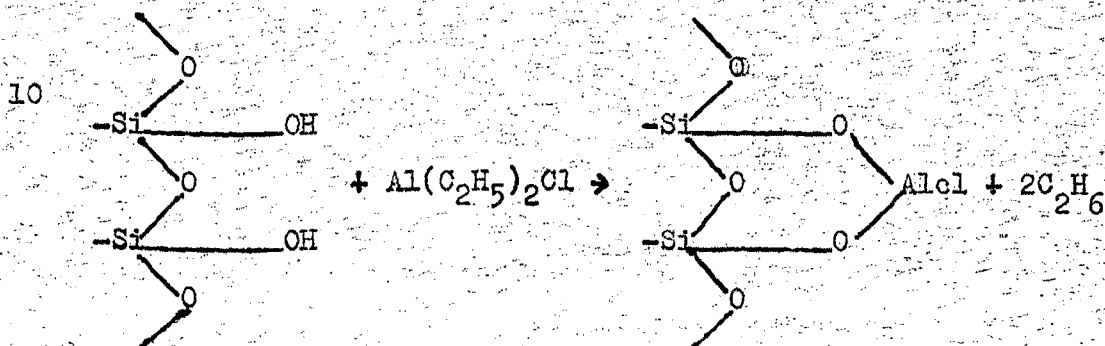
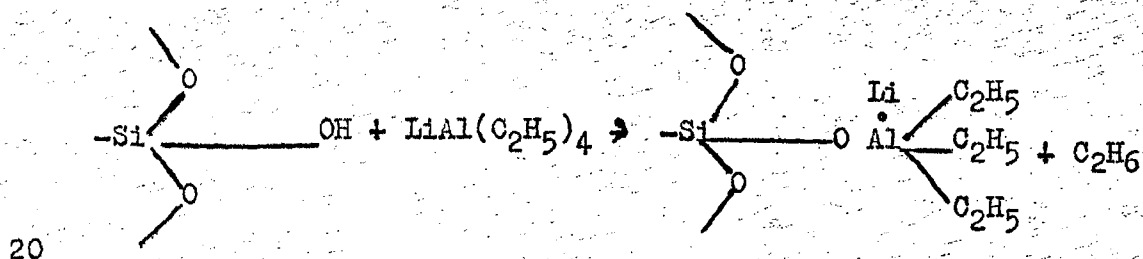


ECUACION 1a





266358

ECUACION 2ECUACION 2aECUACION 3

Es de destacar que con objeto de obtener un compo-  
nente catalizador de la máxima actividad posible, aparte de obs-  
servar las importantes precauciones y condiciones de reacción  
antes citadas, se recomienda, asimismo, que la cantidad de alu-  
minio-alcoholo, con la que se pone en contacto el sólido fina-  
mente dividido, sea, al menos aproximadamente, suficiente pa-  
ra reaccionar con todos los grupos hidroxilo activos presentes  
ya que los que quedan sin reaccionar pueden desactivar una -  
parte del halogenuro metálico de transición componente del  
catalizador que se añadirá posteriormente. Además, es nece-  
30

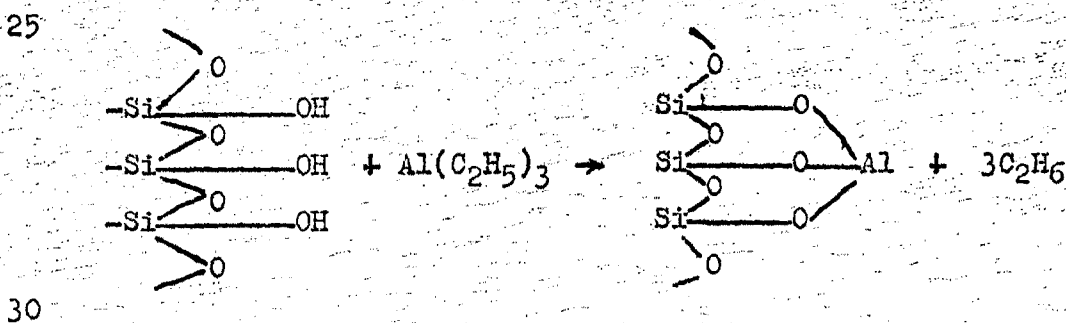


266358

sario que se halle unido a la superficie del sólido una cantidad suficiente de aluminio alcoholado para reaccionar o formar complejos con el compuesto del metal de transición que se añadirá posteriormente y para mantener la reacción de polimerización. Por consiguiente, según tratan de ilustrar las ecuaciones anteriores, es, en general, necesario proporcionar, al menos, una molécula de aluminio trialcoholado por cada dos grupos hidroxilo, o una molécula de halogenuro de dialcohol-aluminio por cada grupo hidroxilo en la superficie del sólido.

Por otra parte, es, en general, conveniente utilizar una cantidad mayor que estas cantidades mínimas de aluminio-alcoholado y limitar las temperaturas de reacción a menos de 100°C, aproximadamente, con objeto de favorecer la reacción esquematizada por las ecuaciones 1, la y 3, sobre las representadas por las ecuaciones 2 y 2a, respectivamente, ya que los productos de la ecuación 2 son menos activos como componentes catalizadores que los de las ecuaciones 1 y 3, y los productos de la ecuación 2a son totalmente inactivos como componentes catalizadores, lo mismo que los de la ecuación 4 que sigue, ya que no se halla presente en los productos resultantes nada de aluminio alcoholado.

ECUACION 4



Por otra parte, si se introduce más aluminio-alcoholado del que reaccionará en las condiciones de reacción

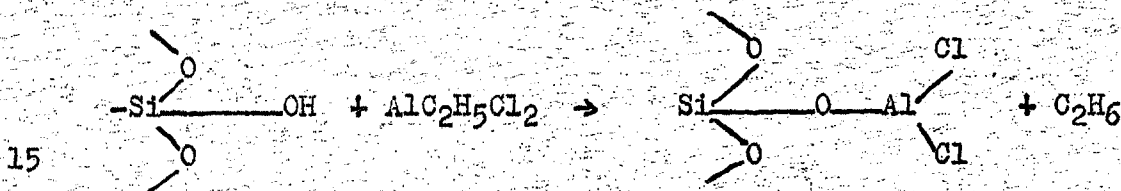
266358



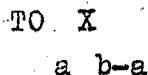
empleadas, el exceso se elimina, de preferencia, antes de la formación del catalizador de polimerización completo. Aunque el exceso puede eliminarse por extracción, es evidentemente más conveniente evitar fases adicionales.

5 Es de destacar que si se utilizan dihalogenuros de alcoholaluminio u otros compuestos que contengan solamente un grupo R por molécula, no pueden producirse componentes del catalizador activos, ya que el radical alcohol reacciona, de preferencia, con los grupos hidroxilo en la  
10 superficie del sólido, dando un producto esquematizado en la ecuación 5, a continuación

ECUACION 5



Los compuestos tipo halogenuro (designados, generalmente, aquí en lo que sigue como halogenuros de un metal de transición), que son apropiados para su empleo  
20 como componente del catalizador de polimerización acabado del presente invento, son los compuestos que responden a la fórmula empírica general:



25 En donde T es un metal de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa ó VIII de la Tabla Periódica; O es oxígeno; a es igual a 0,1, ó 2; cada X es un halógeno cualquiera; b es un número entero de 1 a 7 y b-a es igual, por lo menos, a 1.

30 Son ejemplos de compuestos apropiados, que responden a la fórmula general, los halogenuros de metales de los

266358



grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIII, como el tetracloruro de titanio, tetracloruro de circonio, tricloruro de titanio, tetracloruro de vanadio, tetrayoduro de titanio, tricloruro de cromo, tribromuro de cromo, dicloruro de manganeso, hexacloruro de molibdeno, triyoduro férrico y cloruro cobaltoso, y oxihalogenuros de dichos metales, como el oxiclорuro de vanadio y oxiclорuro crómico.

Empleando el catalizador de este invento, la polimerización del material de carga olefínico puede llevarse a cabo en ausencia de líquidos, disolventes o diluyentes, por ejemplo, en fase gaseosa, pero, generalmente, es más fácil efectuar la polimerización en presencia de un medio líquido de reacción esencialmente inerte, que funcione como disolvente parcial para el monómero, disolvente para el halogenuro del metal de transición, como agente de transmisión de calor y como medio líquido de transporte para separar los productos de polimerización normalmente sólidos en forma de dispersión del reactor de polimerización, permitiendo, así, realizar las operaciones de polimerización de forma eficaz y continua. Por consiguiente, de preferencia, se introduce en la zona de reacción un medio de reacción líquido inerte.

Constituyen medios líquidos de reacción apropiados diferentes grupos de hidrocarburos, o su mezclas, que sean líquidos y esencialmente inertes en las condiciones de polimerización del presente procedimiento. Así, son adecuados para los fines del presente invento diversos tipos de hidrocarburos saturados, por ejemplo, los alcanos o cicloalcanos puros o las mezclas disponibles comercialmente, exentas de impurezas perjudiciales. Por ejemplo, son apropiados las

266358



naftas de primera destilación o querosenos que contengan alcanos y cicloalcanos, y alcanos líquidos o licuados, como el propano, butanos, n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, isooctano, (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano, decalina, metildecalinas, dimetildecalinas, y similares. Asimismo, son totalmente apropiados los términos de la serie de los hidrocarburos aromáticos, como el etilbenceno, isopropilbenceno, sec-butilbenceno, t-butilbenceno, etiltolueno, etilxilenos, hemimeliteno, pseudocumeno, isodureno, dietilbencenos, isoamilbenceno, y, en particular, los hidrocarburos aromáticos mononucleares, como el benceno, tolueno, xilenos, mesitileno y mezclas de xileno p-cimeno y similares. Son, asimismo, adecuadas las fracciones de hidrocarburos aromáticos, obtenidas mediante la extracción selectiva de naftas aromáticas, de operaciones de hidroformación, como destilados o colas, fracciones de ciclado o de operaciones de cracking, etc., y determinados alcoholnaftalenos, que son líquidos en las condiciones de la reacción de polimerización, por ejemplo, 1-metilnaftaleno, 2-isopropilnaftaleno, 1-n-amilnaftaleno y similares, o las fracciones producidas comercialmente que contengan estos hidrocarburos y análogos. Medios de reacción líquidos satisfactorios pueden estar compuestos, asimismo, por mezclas de fracciones aromáticas y parafínicas que sean individualmente adecuadas.

La proporción de sólido finamente dividido, reaccionado en su superficie, a halogenuro de metal de transición, utilizada para preparar el catalizador acabado,

266358



generalmente no es una característica crítica del proceso. Por otra parte, si esta proporción se expresa como una sencilla relación molar o en peso, no puede ser particularmente significativa porque, según se indicó anteriormente, la eficacia de dichos sólidos que han reaccionado en su superficie (referido al peso o proporción molar) depende grandemente de la proporción de aluminio alcoholado unido químicamente a los mismos. Por consiguiente, con objeto de que la relación entre las cantidades de los dos componentes del catalizador acabado sea más significativa, debe expresarse como una cierta función de la cantidad de aluminio alcoholado que se halla unido químicamente a la superficie del sólido finamente dividido. Hemos encontrado experimentalmente que es conveniente una relación atómica de 0,1 a 2 y, de preferencia, 0,3 a 1,4 del metal de transición al aluminio alcoholado, unido químicamente a la superficie del sólido finamente dividido.

La cantidad de catalizador, es decir, que comprende el sólido finamente dividido reaccionado en su superficie y el halogenuro del metal de transición, que ha de utilizarse en la reacción de polimerización, puede variar, dependiendo la cantidad exacta que se elige para su empleo de la velocidad de polimerización deseada, de la geometría de la zona de reacción, de la composición del material de carga olefínico de que se trate, de la temperatura y otras variables de la reacción. Es de destacar, que, en general, la eficacia de los catalizadores del presente invento es extremadamente elevada y por consiguiente, la cantidad total de catalizador que ha de emplearse referida al peso del material de carga es muy pequeña en particular cuando

266358



(a) se ha utilizado como sólido finamente dividido un óxi-  
do metálico o metaloídico de tamaño de partícula muy fino  
(de preferencia, pirógeno) y (b) la reacción aluminioal-  
coholo-sólido finamente dividido se ha realizado de tal  
5 manera que quede más de un radical alcoholo unido a la ma-  
yor parte de los átomos de aluminio en la superficie de di-  
cho sólido.

Las impurezas nocivas en el medio líquido hidrocar-  
bonado de reacción puede neutralizarse eficazmente antes  
10 de formar, en el mismo o añadir al mismo, el catalizador  
o componentes catalizadores de este invento, tratando el  
medio líquido con un metal alcoholo o un compuesto de me-  
tal de transición. Los materiales de carga olefínicos pue-  
den purificarse, asimismo, por cualquier sistema conocido,  
15 por ejemplo, haciendo burbujear dichos materiales por una  
solución de un metal alcoholo en un disolvente hidrocarbo-  
nado antes de su introducción en el reactor de polimeriza-  
ción.

El control de temperatura durante el transcurso del  
20 proceso de polimerización puede llevarse a cabo fácilmente  
cuando se utiliza un diluyente líquido hidrocarbonado, de-  
bido a la presencia, en la zona de reacción, de una gran  
masa líquida que tiene una capacidad calorífica relativamen-  
te elevada. El medio de reacción líquido hidrocarbonado -  
25 puede, a su vez, enfriarse mediante un intercambio de calor  
indirecto con un refrigerante apropiado por la parte inte-  
rior o exterior de la zona de reacción.

El período de contacto o la velocidad espacial em-  
pleada en el proceso de polimerización se elegirá con rela-  
30 ción a las otras variables del proceso, como el catalizador

266358



utilizado en particular, el tipo específico de producto desecado y la extensión de la conversión de olefina que se desee en una determinada operación o paso sobre el catalizador. En general, esta variable se ajusta fácilmente para obtener los resultados que se desee.

A continuación, se indica una serie de ejemplos ilustrativos, que no supone una limitación:

Ejemplo 1

En un frasco de 225 g, se añadieron 4,15 g de "KCAB-O-SIL", una sílice pirógena, fabricada por la Cabot Corporation, Inc., que tenía un diámetro medio de partícula de, aproximadamente, 20 milimicras y un contenido en grupos hidroxilo (referido a las pérdidas por ignición del material seco) en la superficie de la misma entre 1,6 y 2,4 miliequivalentes por gramo, aproximadamente. Dicho frasco se colocó, a continuación, en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de, aproximadamente, 110°C, durante unas 12 horas. A continuación, el frasco se cerró herméticamente con una cápsula de caucho sin exponer dicha sílice a la atmósfera y el frasco se evacuó y llenó con nitrógeno. Se introdujeron en dicho frasco en atmósfera de nitrógeno 3,7 milimoles de tri-isobutilaluminio y 200 ml de iso octano. El frasco se agitó entonces continuamente, manteniéndolo, aproximadamente, a temperatura ambiente durante un período de 30 minutos. A continuación, se determinó la extensión de la reacción entre el tri-isobutilaluminio y la sílice, ensayando, en el líquido del frasco, el contenido de aluminio-alcoholo. No se encontró ninguno en el líquido, mientras que el análisis de la fase de sílice indicó que estaban unidos qui-



266358

micamente a la superficie de la sílice 3,7 átomos-miligramos de aluminio alcoholado. Una parte alícuota, que contenía aproximadamente 1,25 g de sílice y 1,1 átomos-miligramo de aluminio alcoholado químicamente unido a la superficie de la misma, se transvasó, sin exposición a la atmósfera, desde el frasco a un matraz de reacción de vidrio, de tres bocas, de 500 ml, que había sido lavado previamente con nitrógeno seco. Se introdujeron, a continuación, en el recipiente 43 ml de iso-octano y el matraz se saturó con etileno. A continuación, se añadieron 0,28 milimoles de tetracloruro de titanio, y el contenido del citado recipiente de reacción se agitó continua y energicamente y se hizo pasar continua y rápidamente el etileno a través de dicho recipiente a una velocidad algo mayor que su consumo, durante unas 2,5 horas. Los productos de reacción se analizaron y se encontró que se habían producido 36 g de polietileno, que tenía una densidad de, aproximadamente, 0,96. El producto polímero era un material pulverulento y se encontró que tenía un punto de fusión cristalino de, aproximadamente, 130-135°C. Se encontró, además, que no se había convertido nada de etileno en producto normalmente líquido.

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo fué una repetición del ejemplo 1, excepto que la sílice no se seco antes del tratamiento con el tri-isobutil-aluminio. Una vez que fué completo el tratamiento de 30 minutos con tri-isobutilaluminio, una parte alícuota, que contenía 1,2 g de sílice, se transvasó a un recipiente de reacción y se llevó a cabo una reacción de polimerización como la indicada en el ejemplo 1. Se anali-

266358



zaron los productos de la reacción de polimerización y se encontró que se había producido menos de 1 g de polietileno.

Ejemplo 3

5 En un recipiente de reacción de vidrio, de 1000 ml, de tres bocas, se añadieron 10 g de "P-25", un óxido de titanio pirógeno, producido por la Deutsche Gold- Und Silber-Scheideanstalt Vormals Roessler, que tiene un diámetro medio de partícula de, aproximadamente, 20  
10 milimicras y un contenido en grupos hidroxilo en la superficie del mismo (determinado por la pérdida por ignición del óxido de titanio seco) entre 1 y 1,4 miliequivalentes por gramo, aproximadamente. Dicho recipiente de reacción se colocó, a continuación, en una estufa calentada a una  
15 temperatura de unos 110°C, durante 18 horas, aproximadamente. A continuación, el recipiente se cerró con una cápsula de caucho hermética sin exponer el citado óxido de titanio a la atmósfera, y el recipiente se evacuó y se llenó con nitrógeno. Se introdujeron en el citado reci-  
20 piente, en atmósfera de nitrógeno, 700 ml. de iso-octano y 7,2 milimoles de tri-isobutilaluminio. El recipiente se agitó, a continuación de modo continuo, manteniéndolo a temperatura ambiente durante un período de 30 minutos. A continuación, se determinó la extensión de la reacción entre el tri-isobutilaluminio y el óxido de titanio, ensayan-  
25 do el contenido de aluminio-alcoholo en el líquido del recipiente. No se encontró nada en el líquido, mientras que el análisis de la fase del óxido de titanio indicó que se hallaban químicamente unidos a la superficie del óxido de  
30 titanio 7,2 átomos-miligramo de aluminio alcoholado. Una

266358



parte alicuota que contenía, aproximadamente, 1,0 g de  
óxido de titanio y 0,72 átomos-miligramo de aluminio al-  
coholado, unido químicamente a la superficie del mismo,  
se transvasó, sin exposición a la atmósfera, desde el ci-  
5 tado recipiente a un recipiente de reacción de vidrio de  
tres bocas, de 500 ml, que había sido lavado previamente  
con nitrógeno seco. Se introdujeron entonces en el re-  
cipiente 200 ml. de iso-octano y el matraz se saturó con  
etileno. A continuación, se añadieron 0,4 milimoles de  
10 tetracloruro de titanio y el contenido de dicho recipien-  
te de reacción se agitó continua y energicamente y se hi-  
zo pasar rápida y continuamente etileno a través de dicho  
recipiente a una velocidad algo más rápida que su consu-  
mo, durante unas 3 horas. Se analizaron los productos de  
15 reacción y se encontró que se habían producido 90 g. de  
polietileno, que tenía una densidad de, aproximadamente,  
0,96. El producto polimero es un material pulverulento  
y se encontró que tenía un punto de fusión cristalino de,  
aproximadamente, 130-135°C. Se encontró, además, que no  
20 se había convertido nada de etileno en producto normal-  
mente líquido.

#### Ejemplo 4

En un recipiente de reacción de vidrio, de tres  
bocas, de 500 ml, se añadieron 10 g de óxido magnésico,  
25 que tenía un diámetro medio de partícula de, aproxima-  
damente, una micra, y un contenido de grupos hidroxilo en  
la superficie del mismo de, aproximadamente, 0,5 milie-  
quivalentes por gramo. El recipiente de reacción se co-  
locó, a continuación, en una estufa de desecación a va-  
cío, calentada a una temperatura de, aproximadamente,  
30 110°C, durante unas 12 horas. A continuación, el reci-  
piente se cerró herméticamente sin exponer dicho óxido

266358



magnésico a la atmósfera y se introdujeron en el citado  
recipiente 400 ml. de benceno y 3,0 milimoles de trieti-  
luminio. El recipiente se agitó entonces, continua-  
mente, y se mantuvo, aproximadamente, a temperatura am-  
5 biente durante un período de una hora. A continuación  
se determinó la extensión de la reacción entre el trieti-  
tilaluminio y el óxido magnésico, ensayando el conteni-  
do de aluminio-alcoholo en el recipiente. No se encon-  
tró nada en el líquido, mientras que el análisis del ci-  
10 tado óxido magnésico indicó que tres átomos-miligramo  
de aluminio alcoholado se hallan unidos químicamente a  
la superficie del mismo. Una parte alícuota, que conte-  
nía 3 g de óxido magnésico y, aproximadamente 0,9 áto-  
mos-miligramo de aluminio alcoholado unido químicamente  
15 a la superficie del mismo, se transvasó sin exposición  
a la atmósfera de este recipiente de reacción a un se-  
gundo recipiente de reacción de vidrio, de tres bocas,  
y 500 ml, que había sido lavado previamente con nitró-  
geno seco. Se introdujeron entonces en este segundo re-  
20 cipiente 150 ml. de benceno y el recipiente se saturó  
con propileno. A continuación, se añadieron 0,4 milimo-  
les de tetracloruro de circonio, y el contenido del ci-  
tado segundo recipiente de reacción se agitó continua y  
enérgicamente, y el propileno se hizo pasar rápidamente  
25 de modo continuo a través del recipiente de reacción a  
una velocidad algo más rápida que su consumo, durante  
unas dos horas. Se analizaron los productos de reacción  
y se encontró que se habían producido 24 g. de polipro-  
pileno, que tenía una densidad de, aproximadamente, 0,92.  
30 El producto polímero es un material pulverulento, con un

266358



punto de fusión cristalino de, aproximadamente, 170°C. Se encontró, además, que no se había convertido nada de propileno en producto normalmente líquido.

Ejemplo 5

5            En un frasco de 225 g se añadieron 4 g de óxido de torio, que tenía un diámetro medio de partícula de, aproximadamente 0,3 micras y un contenido en grupos hidroxilo sobre la superficie del mismo (determinado por la pérdida por ignición del óxido de torio seco) de, aproximadamente

10            0,35 miliequivalente por gramo. Dicho frasco se colocó, a continuación, en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de, aproximadamente, 110°C, durante unas 12 horas. A continuación, el frasco se cerró herméticamente con una cápsula de caucho sin exponer dicho

15            óxido de torio a la atmósfera, y se introdujeron en el citado frasco 200 ml de xileno y 1,4 milimoles de cloruro de dihexilaluminio. El frasco se agitó entonces, continuamente, y se mantuvo, aproximadamente, a la temperatura ambiente durante un período de 40 minutos. A continuación,

20            se determinó la extensión de la reacción entre el cloruro de dihexilaluminio y el óxido de torio, ensayando el contenido de aluminio-alcoholo del líquido del frasco. No se encontró nada en el líquido mientras que se encontró que dicho

25            óxido de torio tenía 1,4 átomos miligramo de aluminio alcoholado, unidos a la superficie del mismo. Una parte alícuota, que contenía, aproximadamente, 2 g de óxido de torio y 0,7 átomos-miligramo de aluminio-alcoholado, unido a la superficie de dicho óxido de torio, se transvasaron sin exposición a la atmósfera desde este frasco a un autoclave agitado

30            de un litro, que se había evacuado anteriormente con ni-



26.6358

trógeno seco. Se introdujeron, a continuación, en el autoclave 200 ml. de xileno y el autoclave se saturó con etileno. A continuación, se añadieron 0,3 milimoles de tetracloruro de circonio, 150 g. de propileno líquido y 150 g de etileno y el contenido del autoclave se agitó  
5 continua y enérgicamente a 60°C durante unas 3 horas. Los productos de reacción se analizaron y se encontró que se habían producido 75 g. de un copolímero gomoso.

#### Ejemplo 6

10 En un frasco de 225 g, se añadieron 1,2 g del óxido de titanio utilizado en el ejemplo 3. Dicho frasco se colocó, a continuación, en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de, aproximadamente 110°C durante unas 12 horas. A continuación el frasco se cerró con una cápsula de caucho hermética sin exposición de dicho  
15 óxido de titanio a la atmósfera, se evacuó y se llenó con nitrógeno. Se introdujeron en dicho frasco, en atmósfera de nitrógeno 150 ml de iso-octano y 0,9 milimoles de hidruro de di-isobutilaluminio. El frasco se agitó después, continuamente, manteniéndolo, aproximadamente, a temperatura ambiente durante un periodo de unos 45 minutos.  
20 A continuación, se determinó la extensión de la reacción entre el hidruro del tri-isobutilaluminio y el óxido de titanio, ensayando el contenido en aluminio-alcoholo del líquido del frasco. No se encontró nada en el líquido, mientras que el óxido de titanio se encontró que tenía 0,9 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, unido químicamente a la superficie del mismo. Una parte alícuota que contenía, aproximadamente 0,6 g de óxido de titanio y 0,45 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, unido a la superficie de dicho óxido de titanio, se transvasó, a continuación,  
25 sin exposición a la atmósfera del frasco a un recipiente  
30

266358



de vidrio de tres bocas, de 500 ml, que se había evacuado previamente con nitrógeno seco. Se introdujeron, a continuación, en este recipiente 150 ml de iso-octano y se saturó con butadieno líquido. A continuación, se añadieron 0,3 milimoles de dicloruro de manganeso, 90 g de butadieno líquido y 15 g de buteno-1, y el contenido de dicho segundo recipiente se agitó continuamente y enérgicamente a 0-10°C durante unas 2 horas. Se analizaron los productos de reacción y se encontró que se habían producido 24 g de un copolímero de butadieno y buteno-1.

#### Ejemplo 7

En un frasco de 225 g. que se había lavado previamente con nitrógeno, se añadieron 10 g de óxido férrico con un contenido en grupos hidroxilo en la superficie del mismo de, aproximadamente, 0,5 miliequivalentes por gramo. Dicho frasco se colocó, a continuación, en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de, aproximadamente, 110°C durante unas 12 horas. A continuación, el frasco se cerró sin exponer dicho óxido férrico a la atmósfera, y se introdujeron en el citado recipiente 150 ml de benceno y 3,0 milimoles de trimetilaluminio. El frasco se agitó continuamente y se mantuvo, aproximadamente, a temperatura ambiente durante un período de 50 minutos. A continuación, se determinó la extensión de la reacción entre el trimetilaluminio y el óxido férrico, ensayando el contenido en aluminio-alcoholado del líquido del frasco. No se encontró nada en el líquido, mientras que el citado óxido férrico se encontró que tenía 3,0 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, unidos a la superficie del mismo. Una parte alícuota que contenía, aproximadamente, 2 g de óxi-

286358



do férrico y 0,6 átomos-miligramo de aluminio alcohilado, unidos a la superficie de dicho óxido férrico, se transvasó, a continuación, desde este frasco, sin exposición a la atmósfera, a una botella de "gaseosa" de 340 g que se había lavado previamente con nitrógeno seco. Se introdujeron, a continuación, en dicha botella 100 ml. de benceno anhidro y 120 g de estireno líquido. A continuación, se añadieron 0,5 milimoles de tribromuro férrico y el contenido de dicha botella se mantuvo, aproximadamente, a 10°C y se volteó continuamente durante unas 8 horas. Se analizaron los productos de reacción y se encontró que se habían producido 75 g. de poliestireno.

#### Ejemplo 8

En un frasco de 225 g. lavado previamente con nitrógeno, se añadieron 4 g de óxido de circonio, que tenía un contenido en hidroxilo de, aproximadamente 1,7 miliequivalentes por gramo. Dicho frasco se colocó, a continuación en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de, aproximadamente, 110°C, durante unas 12 horas. A continuación, el frasco se cerró herméticamente con una cápsula de caucho sin exponer el óxido de circonio a la atmósfera y se introdujeron en dicho frasco 200 ml de iso-octano y 4,1 milimoles de tri-isobutilaluminio. El frasco se agita, a continuación, de modo continuo y se mantiene, aproximadamente, a temperatura ambiente durante un período de 30 minutos. Seguidamente, se determina la extensión de la reacción entre el tri-isobutilaluminio y el óxido de circonio, ensayando el contenido en aluminio-alcoholo del líquido del frasco. No se encontró nada en el líquido mientras que el citado óxido de circonio se encontró que con-

266358



tenía 4,1 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, unidos a la superficie del mismo. Una parte alícuota que contenía, aproximadamente, 1 g de óxido de circonio y 1 átomo-miligramo de aluminio alcoholado, unido a la superficie del mismo, se transvasó, a continuación, sin exposición a la atmósfera desde este frasco a una botella de "gaseosa" de 900 g, que había sido lavada previamente con nitrógeno seco y que estaba provista de un cierre hermético mediante una cápsula de caucho. Se introdujeron, a continuación en este segundo frasco 200 ml de iso-octano y el disolvente se saturó con buteno-1. Seguidamente, se añadieron 0,4 milimoles de tricloruro de vanadio y 90 g de buteno-1 líquido y dicho frasco se hizo voltear, continuamente, durante unas 8 horas en un baño a 0°C. Se realizaron los productos de reacción y se encontró que se habían producido 60 g de polibuteno.

#### Ejemplo 9

En una botella de "gaseosa" de 340 g se introdujeron 10 g de corindón que tenía un diámetro medio de partícula de, aproximadamente, 0,5 micras y un contenido en hidroxilo de, aproximadamente, 0,2 miliequivalentes por gramo. Dicho frasco se colocó, a continuación, en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de, aproximadamente, 110°C, durante unas 12 horas. A continuación, el frasco se cerró herméticamente con una cápsula de caucho sin exponer dicho corindón a la atmósfera y se introdujeron a continuación, en dicho recipiente, 200 ml de hexano y 1,2 milimoles de fluoruro de potasio-tri-octilaluminio. El frasco se agitó entonces continuamente y se mantuvo, aproximadamente, a unas 65°C durante un período de 20 minutos. A

206358



continuación, se determinó la extensión de la reacción entre el fluoruro de potasio-trioctilaluminio y el corindón, ensayando el contenido del líquido del frasco en aluminio-alcoholo, y se encontró que dicho corindón tenía 5 1,2 átomos-miligramo de aluminio alcoholado en la superficie del mismo. Una parte alícuota que contenía 4 g de corindón y, aproximadamente, 0,7 átomos-miligramo de aluminio alcoholado unido químicamente a la superficie del mismo se transvasó a continuación sin exposición a la atmósfera desde este frasco a una botella de "gaseosa" de 900 10 g, que había sido lavada previamente con nitrógeno y estaba provista de una cápsula de caucho hermética. Se introdujeron entonces, en este segundo frasco, 50 ml de hexano y se saturó con butadieno. A continuación, se inyectaron en la botella 0,4 milimoles de oxiclóruo de vanadio 15 y 90 g de butadieno líquido y se volteó durante unas 16 horas en un baño a 50°C. El producto resultante estaba formado por 51 g. de poli-butadieno.

#### Ejemplo 10

20 En un recipiente de reacción de vidrio de 500 ml, de tres bocas, se añadieron 2 g de "Alon", una alúmina pirógena vendida por la Cabot Corporation, Ing., que tiene un diámetro medio de partícula de, aproximadamente, 15 milimicras y un contenido en grupo hidroxilo (referido a 25 las pérdidas por ignición del material seco) en la superficie del mismo entre 0,8 y 1,4 miliequivalentes por gramo. Dicho recipiente de reacción se colocó, a continuación, en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de, aproximadamente 110°C, durante unas 30 12 horas. Seguidamente el recipiente se cerró hermética-

266358



mente sin exponer dicha alúmina a la atmósfera y se introdujeron, en el citado recipiente, 1,8 milimoles de trietilaluminio y 100 ml de benceno. El recipiente se agitó entonces, continuamente, y se mantuvo, aproximadamente, a

5 temperatura ambiente durante un período de media hora. Seguidamente, se determinó la extensión de la reacción entre el trietilaluminio y la alúmina, ensayando el contenido de aluminio-alcoholo en el recipiente. No se encontró nada en el líquido, mientras que el análisis de dicha alúmina

10 indicó que 1,8 átomos-miligramo de aluminio alcoholado estaban unidos químicamente a la superficie de la misma. Una parte alícuota que contenía 1 g de alúmina y, aproximadamente, 0,9 átomos-miligramo de aluminio alcoholado unidos químicamente a la superficie de la misma se transvaso sin

15 exposición a la atmósfera desde este recipiente de reacción a un segundo recipiente de reacción de vidrio, de tres bocas, de 500 ml, que se había desalojado previamente con nitrógeno seco. Se introdujeron, a continuación, en este segundo recipiente 50 ml de benceno y el recipiente se saturó con

20 propileno. A continuación, se añadieron 0,4 milimoles de tetracloruro de circonio y el contenido de dicho segundo recipiente de reacción se agitó continua y enérgicamente y se hizo pasar, rápida y continuamente, propileno, a través del recipiente de reacción, a una velocidad algo mayor que su consumo durante unas cuatro horas. Los productos

25 de reacción se analizaron y se encontró que se habían producido 15 g de polipropileno, que tenía una densidad de, aproximadamente, 0,89. El producto polímero es un material pulverulento con un punto de fusión cristalina, de, aproximadamente, 175°C. Se encontró además, que no se había con-

30

266358



vertido nada de propileno en producto normalmente líquido.

Ejemplo 11

En un frasco de 225 g se añadieron 4 g de una sílice precipitada que tenía un diámetro medio de partícula, de aproximadamente, 23 milimicras, y un contenido en grupos hidroxilo en la superficie de la misma (determinado por las pérdidas por ignición de la sílice seca) de, aproximadamente 2,8 miliequivalentes por gramo. Dicho frasco, se colocó, a continuación, en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de, aproximadamente 110°C, durante unas 12 horas. A continuación, el frasco se cerró herméticamente con una capsula de caucho, sin exposición de dicha sílice a la atmósfera, y se introdujeron en el frasco mencionado 10,5 milimoles de bromuros de dihexilaluminio y 200 ml de benceno. El frasco se agitó a continuación de modo continuo y se mantuvo, aproximadamente, a temperatura ambiente durante un período de 45 minutos. A continuación, se determinó la extensión de la reacción entre el bromuro del dihexilaluminio y la sílice, ensayando el contenido del líquido del frasco en aluminio-alcoholo. No se encontró nada en el líquido, mientras que dicha sílice se encontró que tenía 10,5 átomos-miligramo de aluminio alcoholado unidos a la superficie de la misma. Una parte alicuota que contenía aproximadamente 1 g de sílice y 2,6 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, unidos a la superficie de dicha sílice, se transvaso, a continuación, sin exposición a la atmósfera, desde este frasco a un autoclave agitando de un litro, que se había evacuado previamente con nitrógeno seco. Se introdujeron entonces en el autoclave 200 ml de bence-

266358

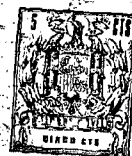


no y el autoclave se saturó con etileno. A continuación, se añadieron 1,8 milimoles de tetracloruro de circonio, 20 g de propileno líquido y 20 g de etileno, y el contenido del autoclave se agitó de forma continua y enérgica a 50°C durante unas 4 horas. Los productos de reacción se analizaron y se encontró que se habían producido 22 g de un copolímero gomoso.

#### Ejemplo 12

En un frasco de 225 g, que se había evacuado previamente con nitrógeno, se añadieron 4 g de una alúmina precipitada que tenía un área superficial de, aproximadamente, 350 m<sup>2</sup>/g y un contenido en grupos hidroxilo en la superficie de la misma (determinado por las pérdidas por ignición de la alúmina seca) de, aproximadamente, 3,3-miliequivalentes por gramo. Dicho frasco se colocó, a continuación, en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de, aproximadamente, 110°C, durante unas 12 horas. Posteriormente, el frasco se cerró herméticamente sin exponer dicha alúmina a la atmósfera y se introdujeron, en dicho recipiente, 12,8 milimoles de fluoruro de potasio-trioctilaluminio y 200 ml de benceno. El frasco se agitó continuamente y se mantuvo, aproximadamente, a temperatura ambiente durante un período de 60 minutos. A continuación, se determinó la extensión de la reacción entre el fluoruro de potasio-trioctilaluminio y la alúmina, ensayando el contenido del líquido del frasco en aluminio-alcoholo. No se encontró nada en el líquido, mientras que dicha alúmina se encontró que tenía 12,8 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, unidos a la superficie de la misma. Una parte alicuota que contenía, aproximadamente, 1 g de

266358



alúmina y 3,2 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, unidos a la superficie de la alúmina, se transvasaron, a continuación, sin exposición a la atmósfera desde este frasco a un frasco de "gaseosa" de 340 g, que se había lavado -  
5 previamente con nitrógeno seco. Se introdujeron entonces en el frasco 50 ml de iso-octano y 33 g de estireno líquido. A continuación, se añadieron 2,9 milimoles de tetrayoduro de titanio y el contenido de dicho frasco se mantuvo, aproximadamente, a 50°C, y se volteó continuamente durante  
10 3 horas. Se analizaron los productos de reacción y se encontró que se había producido 30 g de poliestireno.

Ejemplo 13

En un frasco de 340 g, que se había lavado previamente con nitrógeno seco, se añadieron 4 g de "Supercarbo-  
15 var", un carbón activo producido por la Cabot Corporation, Ing. Dicho frasco se colocó, a continuación en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura, aproximadamente, de 110°C, durante unas 12 horas. A continuación, el frasco se cerró sin exposición de dicho carbón ac-  
20 tivo a la atmósfera y se introdujeron en dicho frasco, 4,8 milimoles de trimetilaluminio y 200 ml de iso-octano. El frasco se agitó continuamente, se mantuvo, aproximadamente, a la temperatura ordinaria durante un período de 45 minutos. A continuación, se determinó la extensión de la reac-  
25 ción entre el trimetilaluminio y el carbón activo, ensayando el contenido del líquido del frasco en aluminio-alcoholo. No se encontró nada en el líquido, mientras que el análisis de la fase de carbón activo indicó que se habían unido a la superficie del mismo, 4,8 átomos-miligramo de aluminio alcoholado. Una parte alícuota, que contenía 2 g de carbón  
30



266358

activo y 2,4 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, se transvasaron a continuación, sin exposición a la atmósfera, desde este frasco a un autoclave de acero inoxidable de 425 cc, que se había lavado previamente con nitrógeno seco. Se introdujeron a continuación, en el autoclave 1,2 milimoles de tetracloruro de titanio, junto con 20 g de etileno, 10 g de isopreno líquido y 10 g de butadieno líquido, y el citado autoclave se volteó de modo continuo en un baño a 50°C durante unas 8 horas. Se analizaron los productos de reacción y se encontró que se habían producido 20 g de un terpo límero de etileno, isopreno y butadieno.

En una forma de realización del presente invento, se introduce hidrógeno en la zona de reacción durante la reacción de polimerización. La introducción de hidrógeno no es esencial, pero, en general, es un método conveniente de modificar el peso molecular del producto. Aunque no se conoce de modo completo la función exacta del hidrógeno y no existe por tanto intención de limitarse a esta explicación, se supone que el hidrógeno actúa como un agente transportador de cadena, provocando la disociación de cadenas de polímero de los puntos de polimerización de catalizador y favoreciendo la iniciación y formación de nuevas cadenas de polímero en dichos puntos de catalizador.

A continuación se indica un ejemplo aclaratorio, que no supone una limitación:

#### Ejemplo 14

En un frasco de 340 g, que se había lavado previamente con nitrógeno, se añadieron 3 g del óxido de

266358



titanio utilizado en el ejemplo 3, que tenía un contenido en hidroxilo de, aproximadamente, 1,4 miliequivalentes por gramo. Dicho frasco se colocó, a continuación, en una estufa de desecación a vacío, calentada a una temperatura de unos 110°C, durante unas 12 horas. A continuación, el frasco se cerró herméticamente con una cápsula de caucho sin exponer el citado óxido de titanio a la atmósfera, y se introdujeron en dicho recipiente 250 ml. de iso-octano y 2,5 milimoles de triisobutil-aluminio. El frasco se agitó continuamente y se mantuvo a unos 25°C durante un periodo de 30 minutos. Seguidamente, se determinó la extensión de la reacción entre el tri-isobutilaluminio y el óxido de titanio, ensayando el contenido del líquido del frasco en aluminio-alcoholo. No se encontró nada en el líquido, mientras que dicho óxido de titanio se encontró que contenía 2,5 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, unidos a la superficie del mismo. Una parte alícuota que contenía, aproximadamente, 1,5 g de óxido de titanio y 1,25 átomos-miligramo de aluminio alcoholado, unido a la superficie de dicho óxido de titanio, se transvasó, a continuación, sin exposición a la atmósfera, desde este frasco a un autoclave de un litro agitado, que se había evacuado previamente con nitrógeno seco. Se introdujeron, a continuación, en el autoclave 300 ml. de iso-octano, 14 kg/cm<sup>2</sup> de hidrógeno y 21 kg/cm<sup>2</sup> de etileno. Seguidamente, se añadieron 0,8 milimoles de tetracloruro de titanio y el contenido del autoclave se agitó continua y energicamente a 60°C, durante unas tres horas. Los productos de reacción se analizaron y se encontró que se habían producido 150 g de polietileno, que tenía un peso molecular me-

268353



dio de, aproximadamente, 100.000 y un índice de fusión de, aproximadamente 1,35.

5           Ensayos de polimerización, esencialmente análogos al anterior, excepto que se realizaron en ausencia de hidrógeno, produjeron un polímero, que tenía un peso molecular medio superior a 1.000.000 y un índice de fusión de aproximadamente 0.

10           Es de destacar que, controlando (a) el número de grupos hidroxilo presentes por área unitaria en la superficie del sólido finamente dividido (b) la proporción de aluminio-alcoholo en contacto con el sólido finamente dividido (c) la temperatura dentro de los límites antes citados, podemos obtener componentes del catalizador sólido del presente invento, que tengan, unido directamente en  
15           forma química a la superficie del sólido, aluminio alcoholado, en los que las estructuras superficiales resultantes son relativamente uniformes ya que la proporción predominante de dichos átomos de aluminio alcoholado tiene el mismo número de radicales alcoholo unidos al mismo. Dichos componentes de catalizadores son muy valiosos, porque  
20           cuando se utilizan junto con compuestos de metales de transición apropiados tienen tendencia a producir polímeros extraordinariamente homogéneos, esto es, polímeros que tienen una cristalinidad excepcionalmente elevada, un intervalo reducido de peso molecular, etc.

25           Los polímeros producidos mediante el procedimiento de este invento pueden someterse al tratamiento posterior que se desee, con objeto de que sean adecuados para las aplicaciones particulares o para comunicarles las propiedades que se deseen. Así, los polímeros pueden someterse  
30



266358

a la extrusión, trituración mecánica, moldeo o conversión en películas, esponjas o latex. Asimismo, pueden incorporarse a dichos polímeros antioxidantes, extabilizadores, cargas, como el negro de humo y la sílice, agentes diluyentes, plastificantes pigmentos, insecticidas, fungicidas etc.

Asimismo, los polímeros producidos mediante el procedimiento del presente invento, en especial los polímeros que tienen una viscosidad específica elevada, pueden mezclarse con los polímeros de peso molecular inferior para comunicarle rigidez u otras propiedades que se deseen. Los productos resinosos sólidos, obtenidos en el procedimiento del presente invento, pueden, asimismo, mezclarse en todas las proporciones que se deseen con aceites hidrocarbonados, ceras, polibutilenos de peso molecular elevado, y con otros materiales orgánicos. Pequeñas proporciones, entre 0,01 y 1% aproximadamente, de los diversos polímeros producidos, mediante el procedimiento del presente invento, pueden disolverse o dispersarse en aceites lubricantes hidrocarbonados para aumentar la V.I. y para disminuir el consumo de aceite cuando los aceites mezclados se emplean para motores. Los productos de polimerización, que tienen pesos moleculares de 50.000 ó más, pueden emplearse en pequeñas proporciones para aumentar esencialmente la viscosidad de los aceites líquidos hidrocarbonados fluidos y como agentes de gelificación de dichos aceites.

El polímero producido mediante el procedimiento presente puede someterse asimismo a tratamientos químicos modificadores, por ejemplo, a la halogenación, halogenación seguida de deshalogenación sulfohalogenación, por tratamiento con cloruro de sulfurilo o mezclas de cloro y dióxido

266358



de azufre sulfonación y otras reacciones a las que pueden someterse los hidrocarburos. Los polímeros producidos mediante nuestro invento pueden también entrecruzarse para producir un aumento de la temperatura de reblandecimiento, etc.

Evidentemente, pueden realizarse muchos cambios en los ejemplos anteriormente descritos y procedimiento sin salirse del alcance del invento. Por ejemplo, son también utilizables para los fines del presente invento cloruros, bromuros, yoduros y fluoruros de metales de transición diferentes de los indicados anteriormente.

Asimismo, son apropiados para los fines del presente invento sólidos finamente divididos distintos de los citados anteriormente, por ejemplo, óxidos de metales y metaloides que se hayan conformado pirogenicamente o coprecipitado o mezclado, con otros compuestos o unos con otros.

Asimismo, aunque no se han descrito aquí hasta ahora específicamente, es evidente que los sólidos finamente divididos que hayan reaccionado con mezclas de aluminioalcoholes que sean apropiados individualmente y mezclas de compuestos de metales de transición individualmente adecuados, son también apropiadas para los fines del presente invento.

Por consiguiente, se pretende que la discusión anterior se considere sólo como ilustrativa y en ningún modo que limite el alcance del invento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en

266358



E.U.A. el 19 de Mayo de 1960 núm. 30.079, 31 de Mayo de 1960, núm. 32.588 y 11 de Enero de 1961, núm. 81.948, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

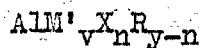
5

N O T A

10

1º.- Un procedimiento para producir un catalizador de polimerización, que comprende hacer reaccionar, a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 0,°C y 150°C, durante periodos de tiempo de por lo menos un minuto aproximadamente, siendo más prolongado el tiempo requerido cuanto más baja sea la temperatura usada, un material sólido en partículas finamente dividido con grupos hidróxilo en su superficie y un compuesto que se conforma con la fórmula

15



20

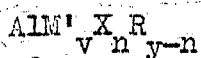
donde Al es aluminio, M' es un metal del grupo I, v es igual a 0 o 1, cada x es cualquier halógeno, n es igual a 0, 1 o 2, cada R se elige del grupo consistente en cualquier radical hidrocarburo y radical de hidruro, y es igual a 2, 3 o 4 y en la cual y-n equivale por los menos a 2.

25

2º.- El procedimiento del punto 1º, en el cual la reacción entre dicho sólido finamente dividido y el compuesto que se adapta a la fórmula.

30

266358

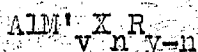


se realiza a temperaturas comprendidas entre unos 0° C y 100° C.

3°.- El procedimiento del punto 1°, en el cual dicho sólido finamente dividido ha sido secado antes de su reacción, de manera que se elimine sustancialmente de él toda el agua libre y físicamente combinada.

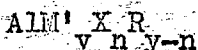
4°.- El procedimiento del punto 1°, en el cual dicho sólido finamente dividido se elige del grupo consistente en alúmina y sílice pirógenas.

5°.- El procedimiento del punto 1°, en el cual en la fórmula general



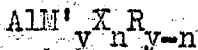
n es 0.

6°.- El procedimiento del punto 1°, en el cual en la fórmula general



v es 0, n es 0 e Y es 3.

7°.- El procedimiento del punto 1°, en el cual en la fórmula general



v es 0, n es 0, y es 3 y cada R es cualquier radical hidrocarburo.

8°.- El procedimiento del punto 1°, en el cual dicho compuesto que se adapta a la fórmula general

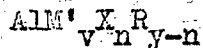


se escoge del grupo consistente en triisobutilaluminio y tristilaluminio.

9°.- El procedimiento del punto 1°, en el cual X en la fórmula

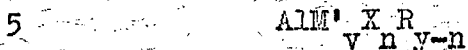


266358



se elige del grupo consisten en cloro, bromo y yodo.

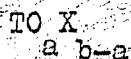
10<sup>o</sup>.— El procedimiento del punto 1<sup>o</sup>, en el cual X en la fórmula



es cloro.

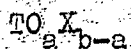
11<sup>o</sup>.— El procedimiento del punto 1<sup>o</sup>, en el cual dicho sólido finamente dividido es negro de humo.

12<sup>o</sup>.— Un procedimiento para producir un catalizador de polimerización, que comprende combinar el componente catalítico producido por el procedimiento del punto 1<sup>o</sup> con un compuesto que se adapta a la fórmula general



15 donde T se elige del grupo consistente en los metales de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa, y VIII, O es oxígeno, a es 0, 1 o 2, cada X es cualquier halógeno, b es un entero de 1 a 7 y b-a equivale a 1 por lo menos.

20 13<sup>o</sup>.— El procedimiento del punto 12<sup>o</sup>, en el cual X en la fórmula general



se elige del grupo consiste en cloro, bromo y yodo.

14<sup>o</sup>.— El procedimiento del punto 12<sup>o</sup>, en el cual X en la fórmula general



es cloro.

15<sup>o</sup>.— El procedimiento del punto 12<sup>o</sup>, en el cual dicho compuesto que se adapta a la fórmula



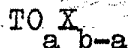
266358



se elige del grupo consistente en tetracloruro de titanio, tetracloruro de circonio y tricloruro de titanio.

16º.- El procedimiento del punto 12º, en el cual T en la fórmula

5



es titanio.

17º.- Un procedimiento de polimerizar una sustancia elegida del grupo consistente en una alfa-monocolefina, mezclas de alfa-monocolefinas, una diolefina, mezclas de diolefinas y mezclas de ellas, que comprende poner en contacto a temperaturas entre unos -25º C y 250º C, una sustancia elegida del grupo consistente en una alfa-monocolefina, mezclas de alfa-monocolefinas, una diolefinas, mezclas de diolefinas, y mezclas de ellas, con un catalizador producido por el procedimiento del punto 12º.

10  
15

18º.- El procedimiento del punto 17º, en el cual la sustancia polimerizada es etileno.

19º.- El procedimiento del punto 17º, en el cual la sustancia polimerizada es propileno.

20º.- El procedimiento del punto 17º, en el cual la sustancia polimerizada es buteno-1.

20

21º.- El procedimiento del punto 17º, en el cual la sustancia polimerizada es una diolefina.

22º.- "Un procedimiento para producir un catalizador de polimerización".

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,

266358



y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P. A. JUL 1951

~~OM/~~