

307432

24 MAR 1965

P-28.230
A 80814

Case GG-56 LH(LJR)



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 22 de diciembre de 1964, con el nº 307.432

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GOODRICH-GULF CHEMICALS, INC., entidad nor-
teamericana, establecida en 1717 East Ninth Street, Cle-
veland, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS"

Esta invención se refiere a la polimerización
de olefinas; más particularmente, sin embargo, esta in-
vención se refiere a la polimerización de olefinas para
producir polímeros de densidad relativamente alta, por
5 medio de catalizadores nuevos que poseen eficacias, ca-
pacidades de almacenamiento y vida productiva desusada-
mente altas.

Desde la aparición de los catalizadores orga-
nometálicos de metal pesado de Ziegler, tales sistemas
10 han sido muy empleados en la industrial para realizar la



polimerización de monómeros olefínicos a presiones y temperaturas nunca hasta entonces prácticas. Los polímeros así producidos han sido apropiados idealmente para muchas aplicaciones incluyendo, particularmente, la fabricación de depósitos, tubos, juguetes y otras figuras que requieren un alto grado de rigidez.

Muchos de los sistemas catalizadores de Ziegler ahora en uso en los procesos de polimerización de olefinas, como en la fabricación de polietileno, producen polímeros que tienen densidades de hasta aproximadamente 0,94. Mientras tales productos pueden emplearse en algunas aplicaciones que requieren características de densidad alta, el desarrollo y uso de polímeros que tengan densidades aún mayores, por ejemplo, de 0,96 y superiores, permite que se logre resistencia estructural mayor con diseños comparables. En muchos casos, se puede sacar ventaja de las elevadas resistencias mecánicas por medio de nuevos diseños, para lograr economías en la cantidad de material empleado en la fabricación de artículos particulares sin sacrificio de la resistencia mecánica.

Aunque el uso de los catalizadores Ziegler para la polimerización de olefinas dá por resultado la simplificación del equipo del proceso, no son todavía baratos tales catalizadores. Se destruyen inevitablemente grandes cantidades de los catalizadores en su empleo, y esta pérdida es un factor importante en el establecimiento de los costes de producción. Es deseable económicamente, por lo tanto, lograr una eficacia tan alta, es decir un rendimiento tan grande de polímero por unidad de catalizador gastado como sea posible.

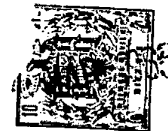
307432



Ha sido desarrollado ahora un catalizador altamente eficaz, que permite que sean preparadas cantidades de polímero relativamente grandes por unidad de catalizador empleado. Mediante el empleo del nuevo catalizador, pueden prepararse poliolefinas que tienen valores de densidad, que aseguran su utilidad en aplicaciones en las que se necesita una gran resistencia mecánica. Además de asegurar su alta eficacia, en su forma preferente, esta invención proporciona un catalizador que tiene una vida de polimerización útil extremadamente prolongada. Además es una ventaja el hecho de que los catalizadores descubiertos son en muchos casos particularmente fáciles de eliminar del producto polimérico, asegurando así un polímero de alta calidad. Un beneficio más, proporcionado por el catalizador de la invención, es su larga vida de almacenamiento, característica que permite una flexibilidad considerable con respecto a su fabricación.

De acuerdo con esta invención, se ha encontrado un procedimiento para la polimerización de olefinas que comprende poner en contacto una olefina con un catalizador de polimerización producido por calentamiento de un haluro orgánico con magnesio para formar un complejo organomagnésico, y después combinar el complejo formado con un compuesto de metal pesado para producir el catalizador. En una forma preferente, el catalizador formado se combina posteriormente con un compuesto organo-alumínico para producir un catalizador eficaz y de vida particularmente larga.

El catalizador de la invención se obtiene haciendo reaccionar primeramente el magnesio, preferiblemente



en forma de metal finamente dividido, con cualquiera de los diversos compuestos de haluro orgánico, para formar uno de los componentes necesarios del catalizador. Convenientemente, se emplea un exceso del compuesto de haluro orgánico para producir una mezcla que contiene tanto una fase sólida como una fase líquida sustancial. Se combina después la mezcla con cualquiera de ciertos compuestos de metal pesado, normalmente disueltos en un disolvente orgánico, para producir un catalizador activo. Si el catalizador preparador de esta forma no se va a emplear al cabo de un tiempo relativamente corto después de su preparación, se ha encontrado que es ventajoso sustituir su constituyente líquido con un medio líquido que tiene poca o ninguna solubilidad para la parte sólida del catalizador. En cualquier caso, tal sustitución aumenta la vida de polimerización del catalizador y es deseable también por esta razón. Puesto que se ha encontrado que el envejecimiento del catalizador antes de su uso proporciona eficacias mejoradas, tal procedimiento es deseable en la mayoría de los casos. En una forma preferente de la invención, se combina el catalizador con un compuesto organocalumínico para producir un sistema catalizador que muestra eficacias particularmente altas, aún en ausencia de envejecimiento, lo que se caracteriza por una polimerización y vida de almacenamiento largas. Se ha visto también que el catalizador resultante de esta última realización produce un producto polimérico que puede tratarse obtener contenidos desusadamente bajos de ceniza.

Después de su preparación, el catalizador, con-

307432



venientemente combinado con disolvente adicional, se pone en contacto con la olefina que se va a polimerizar. Comúnmente, el sistema de polimerización se regula por adición de un modificador para producir un polímero que
5 tiene un peso molecular preferido. Por cuanto que el peso molecular es determinativo de la característica de densidad del polímero, el control hecho así permite que puedan obtenerse fácilmente materiales de alta densidad, particularmente preferidos en la invención.

10 El sistema de catalizador expuesto aquí es capaz de efectuar la polimerización de olefinas muy diferentes, por ejemplo, etileno, propileno, butileno y otras, o mezclas de las mismas. El catalizador es particularmente valioso, sin embargo, en la polimerización de
15 etileno, y cuando se utiliza para tal propósito, son posibles rendimientos de polímero particularmente elevados por unidad de catalizador gastado. Convenientemente modificado, el sistema de polimerización considerado produce etileno en un amplio margen de pesos moleculares, y se
20 consigue fácilmente polietileno muy cristalino que tiene una densidad superior a 0,96.

La preparación real del catalizador se realiza en una serie de pasos sucesivos, dando por resultado por último a la forma particular del sistema catalizador deseado. El primero de éstos comprende la reacción de un
25 compuesto de haluro orgánico con magnesio para producir lo que se denomina aquí un "completo de organo-magnesio", denominado algunas veces en lo que sigue, simplemente como el "complejo". La forma particular del componente de
30 magnesio de la reacción no es relativamente importante.

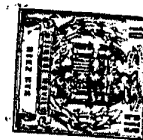


Generalmente, sin embargo, se encontrará que el magnesio finamente dividido, preferiblemente libre de películas superficiales contaminadoras, proporcionará las reacciones más rápidas y completas, así como un mínimo de contaminantes indeseables.

El componente de haluro orgánico puede ser cualquiera de fluor, cloro, bromo o iodo, mientras que la parte orgánica del compuesto en términos generales pueden escogerse entre radicales alcohilo, arilo, arilalcoholo u otros, y puede consistir en derivados de benceno, naftaleno o tolueno, así como de radicales metilo, etile, propilo, butilo, isobutilo, hexilo, isoctilo y radicales adicionales. El uso de haluros aromáticos es de considerable ventaja, siendo el grupo fenilo particularmente preferido. En su forma más eficaz, se considera el empleo de un exceso de un haluro de fenilo tal como clorobenceno, en combinación con magnesio finamente dividido.

La temperatura de reacción puede variar sobre un considerable margen sin afectar los resultados producidos. Convenientemente, la reacción se realiza a la temperatura de reflujo del constituyente de haluro orgánico, aunque pueden emplearse temperaturas inferiores si se deja un tiempo adicional para la terminación de la reacción. Pueden emplearse temperaturas más elevadas, por supuesto, si la reacción se realiza bajo presión, siendo el inconveniente principal el que, en algunos casos, se aumenta la formación de subproductos a temperaturas mayores. En el caso de la utilización del clorobenceno, se ha encontrado que una temperatura que se aproxime a 130°C

307432



es idealmente conveniente para el propósito, aunque bajo circunstancias convenientes, puede aumentarse la temperatura hasta 160°C y más, sin inconveniente. A la temperatura de 130°C, se realiza fácilmente una reacción satisfactoria en, aproximadamente, 18 a 24 horas.

En algunos casos, particularmente cuando el haluro orgánico es un haluro alifático, la adición de una pequeña cantidad de iodo, en forma elemental o combinada, hace posible la reacción con magnesio a temperaturas menores.

Particularmente, cuando se ha utilizado un exceso de haluro orgánico, el producto contiene una fase líquida sustancial, además de los sólidos presentes. La fase sólida incluye el haluro magnésico, un constituyente que contiene organo-magnesio y, generalmente, algo de óxido de magnesio, mientras la fase líquida comprende cualquier haluro orgánico en exceso, así como cualquier constituyente organo-magnésico. No estando la invención condicionada a la identificación de su naturaleza exacta, se cree que el constituyente de organo-magnesio consta por lo menos en parte de un complejo de organo-magnesio, que puede incluir constituyentes tanto de organo-magnesio como haluro de magnesio en una proporción de siete del primero a uno del último. Sin embargo, tal como se usa aquí, el "complejo de organo-magnesio", "complejo" y la terminología similar, debe interpretarse como referente al constituyente de organo-magnesio, en cualquier forma presente.

Aunque la fase líquida puede, por sí misma, emplearse en la preparación de un catalizador de polimeri-



zación, se ha determinado que tanto el uso de la fase líquida como de la sólida es especialmente deseable si las poliolefinas, particularmente los polietilenos, han de tener las densidades aparentes elevadas, que pueden ser conseguidas por el uso de la presente invención. Entre otras razones, el polímero que tiene una densidad aparente elevada es ventajoso porque hace posible aumentar el rendimiento de extrusión en las operaciones del convertidor, lo que da por resultado economía deseables. Además, las eficacias de los catalizadores normalmente expresadas como gramos de polímero producido por gramo de catalizador gastado, pueden mejorarse considerablemente por la utilización de mezclas originales.

Se prefiere la regulación de las cantidades relativas de magnesio ha haluro orgánico empleadas en la reacción, especialmente si el último compuesto es clorobenceno, de forma que el organo-magnesio producido estará presente en una concentración de por lo menos 0,05 molar. Una concentración molar de por lo menos 0,25, es sin embargo particularmente ventajosa aunque pueden prepararse si se desea concentraciones más elevadas, hasta 1,5 y más. Después de la preparación de la mezcla que contiene el complejo descrito, la mezcla se combina con un compuesto de metal pesado, estando el último material preferiblemente disuelto en un disolvente, para efectuar la formación de un sistema de catalizador activo.

A pesar de que es posible obtener una polimerización siguiendo cualquier orden de combinación del compuesto de metal pesado con el complejo, se ha determinado sorprendentemente, que el orden de adición tiene

307432



un efecto importante sobre la eficacia del catalizador producido. Sin intentar explicar el fenómeno, se ha observado sin embargo que puede haber aumentos en eficacia de hasta aproximadamente el 1300%, cuando se añade el complejo al compuesto de metal pesado, sobre las eficacias obtenidas cuando se emplea el orden inverso. La adición del complejo al compuesto de metal pesado es, por lo tanto, muy preferible.

Pueden utilizarse para este fin compuestos metálicos muy diferentes del grupo generalmente conocido como metales pesados. El metal puede escogerse, por ejemplo, entre cualquiera de los diversos metales que incluyen cobalto, titanio, vanadio, circonio o similares. El empleo del titanio, sin embargo, da por resultado un catalizador superior y es, por lo tanto, muy preferido. Pueden emplearse también los trihaluros, tetrahaluros, alcoholatos y compuestos similares de los metales precedentes, incluyendo específicamente compuestos como cloruro de titanio, titanato de tetrabutilo, bromuro de titanio, yoduro de titanio, titanato de tetraisopropilo fluoruro de titanio, haluros de vanadio, incluyendo el cloruro, yoduro, fluoruro y bromuro, compuestos de cobalto y circonio correspondientes a los precedentes, y muchos otros compuestos.

Puede emplearse cualquier disolvente orgánico para disolver el compuesto de metal pesado, incluyendo los aromáticos, alifáticos y otros; de esta forma, pueden usarse materiales como hexano, heptano, isooctano, hidrocarburos como los disolventes "Isopar" D y E de la Humble Oil's, es decir, hidrocarburos de cadena ramifi-



cada de 8, 9 y 10 átomos de carbono, así como benceno, tolueno, clorobenceno y similares. Evidentemente han de evitarse sin embargo, los reaccionantes catalíticos, tales como alcoholes, acetonas, cetonas, y similares. Particularmente, todas las fases empleadas en la síntesis del constituyente de organomagnesio del catalizador, de acuerdo con la invención, deben evitar la presencia de compuestos etéreos, puesto que su presencia contamina al catalizador y da por resultado un producto que posee bajas cristalinidades y, por lo tanto, indeseables.

La proporción de reaccionantes no es particularmente crítica, y el experto puede tener considerable libertad para determinar su presencia relativa. Expresada como la proporción molecular de complejo tal como se mide por el constituyente de organo-magnesio presente, a compuesto de metal pesado, se ha encontrado que una proporción tan pequeña como 0,77 produce un catalizador satisfactorio. La proporción puede, por supuesto, ser mucho mayor, imponiéndose la máxima más por consideraciones económicas que por técnicas. Basándose en una consideración de todos los factores, se prefiere una proporción en la proximidad de por lo menos 1,4.

Las condiciones bajo las que se realiza la reacción son también susceptibles de variación considerable. De esta forma, en el caso de la temperatura, aunque las temperaturas más elevadas tienen un efecto algo adverso sobre la vida de almacenamiento del catalizador, las temperaturas hasta 50°C y considerablemente superiores, son satisfactorias. El empleo de la temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 24°C, es conveniente por razones



evidentes, pero la reacción puede realizarse bien por debajo de este punto.

Al igual que con la temperatura, la presión puede variarse ampliamente, y si bien la provisión de presión autógena proporciona ventajas, puede también emplearse cualquier presión desde superior a la atmosférica a la superior a la atmosférica. La reacción comienza casi inmediatamente después de la combinación de los reaccionantes y está esencialmente terminada en un tiempo muy corto. Una media hora asegura la terminación de la reacción y un equilibrio sustancial del sistema, aunque si se prefiere puede emplearse menos tiempo.

El producto de la última reacción es una mezcla de reacción que consiste de un precipitado finamente dividido, generalmente negrozco, disperso en la fase líquida. Aunque no se pretende entrar en la teoría, se postula que el precipitado consiste de alguna combinación del compuesto de metal pesado con el complejo formado en la reacción inicial. Particularmente en casos donde se ha hecho reaccionar un exceso de clorobenceno con magnesio, aunque el catalizador producido en la combinación con el compuesto de metal pesado tiene un grado moderado de eficacia, realizándose hasta 400 gramos de polímero por gramo de catalizador gastado, la eficacia decae rápidamente en el almacenamiento, en algunos casos hasta eficacias muy por debajo de 100 en un tiempo tan pequeño como unas 64 horas.

A pesar que la disminución de eficacia no está completamente entendida, se ha descubierto sin embargo que si la fase líquida de tal mezcla de reacción de cata-



lizador se sustituye por un medio líquido que tenga poca
o ninguna capacidad disolvente con respecto a la fase
sólida, no se experimenta disminución en la eficacia y,
realmente, el catalizador mantiene su eficacia normal en
5 almacenamiento hasta las 600 horas y aún más tiempo.

Además de aumentar el periodo durante el cual
el catalizador puede estar almacenado antes de su uso,
sin detrimento de su eficacia, se aumenta considerable-
mente la vida útil real del catalizador en las reacciones
10 de polimerización de olefinas. De este modo, mientras que
con un catalizador que no ha sido sometido a la sustitu-
ción de la fase líquida de su mezcla de reacción, puede
esperarse una vida de polimerización no superior quizás
a 2 a 4 horas, en aquellos casos en que ha habido una
15 sustitución de la fase líquida con un medio líquido que
tiene un orden bajo de solubilidad para la fase sólida,
se obtiene fácilmente una vida útil de polimerización de
6 a 8 horas, por ejemplo.

Aunque la ventaja de una vida de polimerización
20 aumentada se apreciará fácilmente, la libertad de alma-
cenar el catalizador durante periodos relativamente lar-
gos sin influencia adversa sobre la eficacia del catali-
zador es también una ventaja considerable, puesto que per-
mite un alto grado de flexibilidad en el programa de fa-
25 bricación del catalizador. Además, esto hace completa-
mente posible que el fabricante del catalizador en un lu-
gar lo utilice en otro.

La sustitución real de la fase líquida del ca-
talizador puede realizarse fácilmente por filtración o
30 centrifugación. Puesto que el precipitado catalizador ge-

307432



neralmente se deposita enseguida al interrumpir la agitación, la decantación también proporciona un modo sencillo por el que puede efectuarse la separación deseada.

5 Después de la eliminación de la fase líquida original, el medio líquido que tiene poca o ninguna solubilidad se introduce en el precipitado de catalizador. Aunque puede añadirse una cantidad de líquido mayor o menor de la originalmente presente, se empleará ordinariamente una cantidad de medio líquido aproximadamente equivalente a la desechada.

10

 Una idea de la solubilidad relativa del complejo en un medio líquido particular puede obtenerse introduciendo una parte pequeña de la fase líquida de la suspensión que contiene complejo en una cantidad relativamente grande del medio líquido y observando si se induce la precipitación, y hasta qué punto lo hace.

15

 El medio líquido de sustitución escogido puede ser cualquier disolvente orgánico que muestre poca o ninguna solubilidad para el precipitado de catalizador. De este modo, se puede emplear generalmente un compuesto alifático, como por ejemplo, hexano, heptano, isooctano, y similares. Las mezclas "Isopar", y cualquiera de los otros líquidos orgánicos que reúnan los requisitos de solubilidad, que no reaccionen sustancialmente con el catalizador, o mezclas de los mismos.

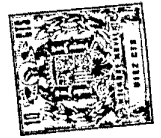
20

25

 El catalizador puede emplearse inmediatamente después de su preparación para efectuar una polimerización olefínica. Preferiblemente, sin embargo, se deja envejecer al catalizador durante un periodo anterior a su uso. El que la fase de envejecimiento es una ventaja

30

3 0 7 4 3 2



considerable puede juzgarse por el hecho de que inmediatamente después de su formación y sustitución del líquido, el catalizador estará generalmente caracterizado por una eficacia algo inferior a 200 gramos por gramo. Después de un periodo de envejecimiento de aproximadamente 50 horas, la eficacia se habrá elevado frecuentemente a 600, y se han conseguido eficacias de 1.000 y mayores, después de por lo menos unas 100 horas de envejecimiento. El envejecimiento necesario para "madurar" completamente al catalizador puede realizarse convenientemente a temperatura ambiente, en ausencia sustancial de aire y humedad.

La exclusión sustancial de humedad y aire deberá, por supuesto, procurarse en el caso de todas las fases implicadas en la preparación y uso del catalizador, puesto que lo mismo el catalizador que sus componentes reaccionan perjudicialmente con tales sustancias. En muchos casos se encontrará que es ventajoso emplear el uso de un gas inerte, como por ejemplo, nitrógeno seco, meta- no, helio, argon, y similares, para reducir la posibilidad de cualquier contaminación.

Siendo el catalizador descrito capaz de producir polimerizaciones muy eficaces, es frecuentemente ventajoso combinar el catalizador con un compuesto de organo- aluminio. La adición de tal compuesto proporciona varias ventajas, siendo un resultado el evitar cualquier necesidad de envejecer al catalizador. Eficacias de catalizador de 1.000 y superiores, se han realizado, por ejemplo, inmediatamente después de la adición del compuesto de aluminio, seguido de la sustitución de la fase líquida, antes

3 0 7 4 3 2



mencionada. Tampoco se ha encontrado ninguna desventaja, ni en los periodos de almacenamiento permisibles con tal catalizador, ni con respecto a la vida útil de polimerización del catalizador, siendo tales características sustancialmente las mismas, lo mismo en el caso de la forma
5 de catalizador que emplea un compuesto de organo-aluminio, como en el que no lo emplea.

Una ventaja más surge del hecho de que se ha encontrado que es más fácil eliminar de los polímeros los
10 residuos del catalizador de polimerización en presencia de un compuesto de organo-aluminio, tanto si el compuesto de aluminio se añade antes, durante o después de la polimerización. Cualquier compuesto de aluminio que contiene
15 por lo menos un radical orgánico unido al átomo metálico por medio de un enlace de aluminio a carbono, es satisfactorio para los propósitos de la invención. Así, se puede emplear el hidruro de diisobutilaluminio, particularmente preferido, el triisobutilaluminio, un haluro de dietil aluminio, un dihaluro de isobutilaluminio y cualquier número de otros compuestos similares.
20

La proporción de catalizador a compuesto de organoaluminio puede alterarse ampliamente sin efecto adverso para las calidades catalíticas. Expresado como proporción de compuesto de organoaluminio a compuesto de
25 metal pesado empleado en la fabricación del catalizador, se encontrará que se consiguen mejores resultados si se mantiene la proporción en un valor de por lo menos aproximadamente 1,5, pero que los mejores resultados deben obtenerse cuando la proporción es por lo menos tan alta
30 como aproximadamente 2,0. Aunque el tope más elevado de



la proporción podría decirse que es aproximadamente 50,0, el límite es primordialmente un aspecto económico, y pueden utilizarse proporciones más elevadas. Después de la adición del compuesto de organoaluminio, tal forma del catalizador está inmediatamente lista para su empleo en la polimerización de la olefina deseada, sin posterior tratamiento.

Después de su síntesis en la forma deseada, el catalizador está en condiciones de avorrecer la polimerización de una olefina o mezcla de olefinas seleccionadas. La polimerización puede efectuarse combinando el catalizador, si se prefiere en un disolvente de reacción, con el monómero escogido, opcionalmente, en presencia de un modificador.

Pueden emplearse cualquiera de los diversos disolventes que no reaccionan sustancialmente con el sistema de catalizador, con independencia del grado de poder disolvente mostrado hacia la fase sólida del catalizador. De esta manera, pueden escogerse líquidos orgánicos, tales como aromáticos, alifáticos, combinaciones químicas de los mismos, y sus mezclas, incluyendo benceno, xileno, butano, hexano, los disolventes Isopar y una amplia variedad de otros compuestos diversos. La experiencia nuestra, sin embargo, que la selección de un disolvente de polimerización que tiene poca o ninguna solubilidad para los componentes sólidos del catalizador produce una velocidad de reacción baja más bien que una polimerización rápida de extinción rápida. Es por esta razón por lo que se prefiere el empleo de un no-disolvente para el sólido del catalizador, por ejemplo las sustancias más alifáti-

307432



cas.

La polimerización puede realizarse de manera discontinua o continua, según se desee. La presión puede variarse dentro de límites amplios, y pueden usarse presiones atmosféricas iguales, superiores o inferiores a éstas. Puesto que el peso molecular se afecta alto por las condiciones de presión de la reacción, es preferible mantener la presión sustancialmente constante durante toda la polimerización.

La reacción de polimerización puede realizarse sin dificultad a una temperatura de aproximadamente 0° a aproximadamente 100°C; sin embargo, al emplear temperaturas más elevadas el producto se vuelve más fibroso y pegajoso. Un margen particularmente preferido para controlar la temperatura, está en la zona de 70-80°C. Puesto que la temperatura afecta al peso molecular del producto producido, puede utilizarse, si se desea, el control de esta variable, para obtener el peso molecular requerido.

Hay aún otros métodos disponibles para el control del peso molecular, que incluyen la adición de hidrógeno, descrito en la Patente USA nº 3,051,690; la adición de trifluoruro de boro, mostrado en la Patente USA nº 2.922.782, y otros medios no limitativos, pero que incluyen la adición a la mezcla de reacción de cantidades controladas de dietilcinc y compuestos de titanio diversos. Se apreciará que la cantidad de modificador requerida para obtener un peso molecular deseado depende del sistema particular y condiciones de reacción escogidas, así como del modificador seleccionado. Se ha encontrado, por ejemplo, que la presencia de compuestos de organoaluminio en el



catalizador reduce en muchos casos la cantidad de modificador requerido para lograr un peso molecular particular.

5 La cantidad de catalizador empleada para producir la polimerización dependerá algo de las condiciones de reacción escogidas, incluyendo consideraciones tales como la naturaleza del disolvente, la velocidad de reacción deseada, el peso molecular buscado y factores similares. Generalmente, sin embargo, se empleará una cantidad suficiente de catalizador, de forma que el complejo, tal como se mide por el constituyente de organo-magnesio presente, y el compuesto de metal pesado, sumarán
10 juntos por lo menos aproximadamente 0,1 a 0,2 gramos por litro de la mezcla de reacción de polimerización empleada.
15 da.

El tiempo requerido para la terminación de la reacción depende del peso molecular que se desee conseguir y de las capacidades de transferencia de calor del sistema de reacción; en otras palabras, cuando la solución se vuelva demasiado espesa para que la transferencia de calor necesaria mantenga el control de temperatura necesario, generalmente se interrumpirá la reacción. Comúnmente, la reacción que comienza inmediatamente después del contacto del monómero olefínico con el catalizador, será dejada continuar durante aproximadamente 6
25 horas antes de terminarse. La terminación se realiza fácilmente, entre otros métodos, por adición de cualquiera de los diversos agentes de desactivación, que incluyen compuestos tales como metanol, otros alcoholes, acetona, agua y similares; tras lo cual, puede separarse el polí-
30

307432



mero como producto crudo.

Para producir los productos más comerciales, el polímero resultante se purifica normalmente, es decir, se eliminan los residuos de catalizador por tratamiento
5 con soluciones caústicas, ácidos diluidos, agua, alcohol, o combinaciones de los mismos, y se secan, convenientemente en vacío, a temperaturas que llegan hasta el punto de reblandecimiento del polímero.

Como se manifestó anteriormente, la densidad
10 del polímero producido depende de su peso molecular, siendo este a su vez, función de las condiciones de reacción empleadas, las cuales incluyen temperatura, presión, tipo de modificador utilizado, si se emplea alguno, y factores similares. Es comúnmente conocido que en los
15 sistemas de polimerización de olefinas, un catalizador particular se caracteriza frecuentemente por una relación particular de peso molecular-densidad. El sistema catalizador de la presente invención tiene asimismo una relación característica, que se ilustra en la figura 1, en la que se representa el peso molecular del polímero
20 frente a la densidad. La relación representada, aunque corresponde a una polimerización catalizada por tetracloruro de titanio-complejo de difenil-magnesio, modificada con hidrógeno, es sustancialmente característica del catalizador de la invención, con o sin compuestos de organo-
25 aluminio añadidos, cuando la reacción de polimerización no se modifica o si se modifica lo es sin alteración del catalizador, como por ejemplo, cuando la modificación se consigue con hidrógeno o simples donadores de hidrógeno.
30 En el caso de que, sin embargo, el sistema de polimeriza-



ción se modifica con materiales tales como dietil-cinc
o compuestos de titanio, sustancias que contienen meta-
les que ejercen una influencia catalítica, la relación
de peso molecular a densidad se desvía un poco en algunos
5 casos. Incluso cuando se emplea una modificación de este
último tipo, sin embargo, cualquier desviación semejante
puede determinarse fácilmente y se hacen tolerancias de-
seadas para la misma, de forma que pueda obtenerse el
producto requerido.

10 Los siguientes ejemplos, si bien ilustrativos
de la invención, no pretenden considerarse como limita-
tivos de la misma a las formas expuestas.

EJEMPLO I

15 En este ejemplo, el componente complejo de
organo-magnesio del catalizador se prepara como sigue.
Un recipiente encamisado de 19 litros, cerrado, equipa-
do con mecanismo de agitación, se purga completamente con
20 nitrógeno seco hasta que se consigue la eliminación sus-
tancial de la humedad y oxígeno presentes. Se añaden apro-
ximadamente 12 kilogramos (10,9 litros) de clorobenceno,
previamente seco por contacto con tamices moleculares, y
130 gramos de torneaduras de magnesio de calidad para
25 Grignard. La mezcla se calienta hasta aproximadamente
141°C mediante vapor de agua introducido en la camisa
del reactor y simultáneamente se agita durante la reac-
ción, que se continúa durante un periodo de 24 horas. Al
final de este tiempo se sustituye el vapor de agua por
30 agua de refrigeración y el contenido del reactor se enfría

307432



aproximadamente hasta la temperatura ambiente, antes de ser descargado en un depósito de almacenamiento llenado con nitrógeno. El producto, el complejo, que se observó que consistía en una suspensión amarillo-verdosa cuyo
5 análisis indica tener una concentración molar 0,254 de difenil-magnesio, se utiliza a continuación para preparar un catalizador de polimerización, como sigue.

Una caldera cerrada, de tres litros, se limpia completamente, se seca y se purga con nitrógeno, antes
10 de llenarse con 2,71 litros de Isopar D, previamente secado con tamices moleculares. Se añaden después aproximadamente 6,6, mililitros de tetracloruro de titanio, seguidos de 285 mililitros de la suspensión que contiene el complejo, preparada como se describió anteriormente.
15 Se agita la mezcla a temperatura ambiente, 24°C, durante 30 minutos, después de lo cual se interrumpe la agitación y se deja sedimentar el precipitado negro formado durante la reacción. El líquido sobrenadante transparente se sifona entonces cuidadosamente desde la mezcla catalizadora y se sustituye con un volumen igual de Isopar D
20 nuevo y seco. Se agita la mezcla una vez más hasta que se ha obtenido el lavado completo de los sólidos; se dejan sedimentar los sólidos, se decanta el líquido sobrenadante y se sustituye con Isopar D nuevo. Después de la preparación,
25 se deja envejecer el catalizador durante un periodo de aproximadamente 2,7 horas. en cuyo momento se emplea en una polimerización etilénica.

Para realizar la reacción de polimerización, se limpia cuidadosamente un recipiente reactor de vidrio,
30 de dos litros, cerrado, con mecanismo de agitación, se



seca y se purga con nitrógeno. Se añade al recipiente un litro de Isopar D seco, y el etileno, que se ha hecho pasar por tamices moleculares antes de entrar en el reactor, es hecho pasar por un tubo sumergido que descarga por debajo de la superficie del líquido del recipiente, antes de ser evacuado a la atmósfera. Se regula la temperatura del contenido del reactor a aproximadamente 70°C por medio de lámparas de infrarrojo, colocadas inmediatamente al lado y dirigidas sobre el reactor.

5

10 Aproximadamente 25 mililitros de la mezcla de catalizador, que contiene un peso combinado de difenilmagnesio y tetracloruro de titanio de aproximadamente 0,20 gramos, se introducen en el reactor para iniciar la reacción.

Se continúa la polimerización a aproximadamente 70°C y a una presión de 737 mm Hg. absoluta, durante 2 horas y 15 minutos, en cuyo momento la cantidad de gas etileno que sale por la abertura de evacuación de reactor es aproximadamente igual a la que entra, según se mide por los medidores de gas, indicando que el catalizador está sustancialmente exhausto. En este punto, se determina que un total de 12,8 gramos de etileno han sido absorbidos por la mezcla de polimerización.

15

20

El contenido del recipiente se descarga en un vaso de precipitado que contiene 2 litros de metanol anhidro, y se agita la mezcla durante varios minutos antes de filtrarse con un filtro Buchner. El polímero se vuelve entonces a poner en suspensión en 4 litros adicionales de metanol, previamente saturado con HCl anhidro, se agita otra vez, esta vez durante un periodo de una hora.

25

30 Después del último tratamiento, el polímero se vuelve a

307432



filtrar por el Buchner, se lava sobre el filtro con aproximadamente 1 litro de metanol, y se seca a vacío durante 8 horas.

5 El procedimiento da por resultado un rendimiento de aproximadamente 4 gramos de polímero. La eficacia catalizadora obtenida durante la polimerización se calcula que ha sido de aproximadamente 20 gramos de polímero por gramo de catalizador gastado. Si bien, como se ha manifestado anteriormente, se supone que por lo menos
10 algo del constituyente organo-magnesio del catalizador puede estar presente en forma de complejo con el haluro de magnesio, la invención no está condicionada por cualquier teoría semejante y, en realidad allí donde se hace referencia cuantitativa o relativa con respecto al su-
15 puesto complejo, tal proporción o cantidad está basada de hechos, en el constituyente organomagnésico presente, que incluye ambas formas, soluble e insoluble.

Aunque se dispone de otros métodos de análisis, un procedimiento que puede emplearse, y que se utiliza
20 aquí, incluye la reacción del constituyente que contiene el organo-magnesio, en el caso de este Ejemplo I el constituyente de difenil-magnesio, con agua para formar un compuesto hidroximagnésico. El compuesto de magnesio básico puede entonces hacerse reaccionar con un exceso de
25 ácido, después de lo cual el exceso puede ser valorado por retroceso con una base. En la práctica, una cantidad medida de la suspensión homogénea, resultante de la reacción del magnesio metálico con el haluro orgánico, se combina con un exceso de agua, se introduce un indicador,
30 y se añade un reactivo, tal como ácido sulfúrico, de nor-



malidad conocida, hasta que se obtenga el cambio de color. Después de la adición de una cantidad de ácido en exceso, se valora por retroceso la mezcla con una base, por ejemplo hidróxido sódico, de concentración conocida hasta que se advierta un nuevo cambio de color. De las cantidades de reactivos empleadas, se calcula fácilmente la cantidad de organo-magnesio presente.

EJEMPLO II

10

En una serie de experimentos adicionales, partes del catalizador preparado en el Ejemplo I se dejan envejecer durante periodos variables, antes de emplearse en polimerizaciones adicionales sustancialmente idénticas a las descritas en el primer ejemplo.

15

En uno de tales experimentos, se añadieron 25 mililitros del catalizador (0,20 gramos de difenil magnesio más tetracloruro de titanio) envejecido durante 45-1/2 horas, al reactor preparado y hecho funcionar en la forma del ejemplo I. La reacción iniciada de esta forma se encontró que permanecía activa durante un periodo de aproximadamente seis horas y 45 minutos, tiempo durante el cual se absorbieron un total de 114,8 gramos de etileno por la mezcla de reacción. Después de la elaboración y secado, se obtienen 94 gramos de polímero, una cantidad equivalente a una eficacia calculada de 470 gramos/gramo.

20

25

30

La siguiente table tabula tres experimentos adicionales realizados en la forma del Ejemplo I, pero que emplean catalizadores envejecidos durante periodos de tiempo más largos.

307432



5	Periodo de envejecimiento del catalizador horas	Catalizador cargado (gramos de difenil magnesio + tetracloruro de titanio)	Polímero producido Gramos	Eficacia del catalizador. Gramos de polímero producido. Gramos de catalizador gastado.
	69,5	0,20	185	925
	159	0,20	298	1490
	334	0,20	245	1250

10

De los experimentos anteriores, realizador con el propósito de examinar los parámetros de la variable de envejecimiento, se manifiesta que el aumento del periodo de envejecimiento produce un resultado beneficioso sobre la eficacia del catalizador. Más allá de cierto punto, sin embargo, parece no obtenerse más ventajas de la prolongación del periodo de envejecimiento.

15

EJEMPLO III

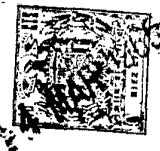
20

Se llevó a cabo, como sigue, un ejemplo adicional concebido para explorar los efectos de no sustituir la fase líquida de la mezcla de catalizador por un medio líquido que tenga poca o ninguna solubilidad para la fase sólida.

25

El complejo de organo-magnesio requerido para el catalizador se prepara sustancialmente de la misma manera que se describe en los ejemplos precedentes. El catalizador mismo se prepara en un recipiente de reserva de catalizador, que ha sido cuidadosamente limpiado,

30



secado y purgado con nitrógeno. Al depósito se añaden 90 mililitros de trómero de propileno hidrogenado, secado en el tamiz molecular, seguido de 0,22 mililitros, 2 milimoles gramo, de tetracloruro de titanio y 9,5 mililitros de la suspensión que contiene el complejo, que tiene un contenido de difenil magnesio de 2 milimoles gramo. Tras la adición de la "suspensión del complejo" al haluro de titanio la reacción que forma el catalizador se inicia casi inmediatamente, dando por resultado la formación del precipitado negro característico y la fase sobrenadante transparente. Después de su formación, la mezcla catalizadora, que contiene una cantidad apreciable de catalizador que solubiliza el clorobenceno de la síntesis de la suspensión complejo se deja permanecer en el depósito a temperatura ambiente, 25°C, durante un periodo de envejecimiento de aproximadamente 64 horas.

La reacción de polimerización se realiza en un recipiente de polimerización de vidrio, de 4 litros, cerrado, equipado con medios de agitación mecánicos y lámparas de calefacción de infrarrojo, que ha sido completamente limpiado y purgado con nitrógeno antes de su uso. En la realización de la polimerización se añade al reactor 1 litro de trómero de propileno hidrogenado seco, y una corriente de etileno seco se hace pasar a través del recipiente, como en el ejemplo primero.

Para inicial la reacción, se ñaden al reactor, 0,737 gramos de la mezcla catalizadora, es decir, difenil magnesio más tetracloruro de titanio, cuyo contenido ha sido regulado a 70°C por medio de las lámparas de infrarrojo. La reacción se realiza a una presión absoluta de

307432



734 mm Hg durante un periodo de dos horas, antes de que la actividad del catalizador descienda hasta un punto que indica agotamiento sustancial. Se encontró que aproximadamente 73,5 gramos de etileno han sido absorbidos por la mezcla de reacción durante el periodo de reacción.

El producto polimérico se elabora y se seca como en los ejemplos previos para producir 60 gramos, equivalentes a una eficacia calculada de sólo 81 gramos/gramo.

Se observa que en el Ejemplo II, un experimento que emplea un catalizador sustancialmente idéntico, envejecido durante 69,5 horas, que, sin embargo, ha sufrido sustitución de su catalizador que solubiliza la fase líquida por un medio líquido que tiene poca solubilidad para la fase sólida del catalizador, se obtiene una eficacia de 925 gramos/gramo. De la comparación, es evidente que la técnica de la sustitución del líquido tiene un efecto beneficioso marcado sobre la eficacia del catalizador.

20

EJEMPLO IV

Se realiza otro experimento que indica la importancia del orden de adición, recíproco, de la suspensión que contiene complejo de organo-magnesio y los componentes del compuesto de metal pesado del catalizador. En el experimento, el complejo de difenil magnesio la suspensión que contiene el complejo de difenil magnesio se prepara como en el ejemplo primero, después de lo cual se añaden 9,5 mililitros de la suspensión al depósito de cataliza-

30



5 dor limpio y seco, purgado con nitrógeno, al que se han
añadido 90 mililitros de Isopar D secado con tamiz mo-
lecular. Se añade entonces aproximadamente 0,22 milili-
tros de tetracloruro de titanio al depósito para produ-
cir la reacción que forma el catalizador. La reacción
10 misma se realiza a temperatura ambiente, 24°C, para pro-
ducir el precipitado negro que, sin embargo, en contras-
te con el caso usual en donde se forma un líquido trans-
parente, está presente en un líquido sobrenadante pardo.
15 Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1/2
hora, se desconecta el agitador del depósito y la parte
sólida de la suspensión se deja sedimentar. El líquido
sobrenadante se sifona cuidadosamente y se sustituye
por un volumen equivalente de Isopar D nuevo. La mezcla
20 catalizadora se agita otra vez y se deja envejecer duran-
te un periodo de 72 horas, antes de emplearse en la reac-
ción de polimerización.

25 Se observará que el anterior procedimiento des-
cribe la adición del compuesto de metal pesado al compo-
nente del complejo que es, por supuesto, el orden inver-
so de adición normalmente empleado y recomendado para
realizar el procedimiento de la invención.

30 La polimerización real se realiza en un reci-
piente de vidrio de polimerización, de 4 litros, cerrado
y con agitación, limpio previamente, seco y purgado con
nitrógeno. En la realización de la reacción, el recipien-
te de polimerización se carga con 2 litros de Isopar se-
co, y se satura el sistema con etileno en la forma des-
crita en relación con el ejemplo precedente. La polimeri-
zación se comienza cargando el reactor con 0,402 gramos

307432



del catalizador. referido al total del difenil magnesio y tetracloruro de titanio presentes en la suspensión añadida, y se continúa durante aproximadamente 2 horas a una temperatura de reacción de 70°C y una presión absoluta de 739 milímetros de mercurio antes de que la actividad catalítica descienda hasta un grado impracticable. En este punto, se ve que han sido absorbidos un total de 15,1 gramos de etileno por la mezcla de reacción.

La elaboración del polímero se realiza en la forma del Ejemplo I para producir 9 gramos de polímero, que constituyen una eficacia calculada de sólo 22,4 gramos por gramo.

Refiriéndonos otra vez al experimento descrito en el Ejemplo II, que emplea un catalizador sustancialmente el mismo que el empleado en este Ejemplo, que ha sido envejecido durante 69,5 horas, a pesar del hecho de que la polimerización detallada en ese experimento se realiza de la misma manera que en este ejemplo, la eficacia en el primer experimento es de 925 gramos/gramo, en comparación con los 22,4 gramos/gramo obtenidos en este experimento. Es evidente que el orden de adición empleado en el Ejemplo II ha de ser muy preferible en la realización de la invención, comparado con el orden de adición empleado en el presente ejemplo.

25

EJEMPLO V

En un experimento adicional, se preparó una suspensión que contiene el complejo de difenil-magnesio según se describe en el Ejemplo I. La suspensión se em-

30



plea posteriormente en la fabricación de un catalizador de polimerización por adición de 30 mililitros de la suspensión a un depósito de catalizador previamente limpio, seco y purgado con nitrógeno, al que han sido añadidos 70 mililitros de Isopar D secado con tamiz y 1,8 gramos de tetracloruro de circonio. La reacción, que comienza casi inmediatamente, produce un precipitado típico en combinación con una fase sobrenadante transparente. El líquido sobrenadante transparente se decanta posteriormente y se sustituye por un volumen equivalente de Isopar nuevo seco, de la forma usual.

La polimerización del etileno se realiza en un polimerizador de dos litros del tipo descrito en el Ejemplo I. Se añade un litro de Isopar seco al reactor y se satura con etileno, según se describe en el primer ejemplo, antes de añadir la mezcla de catalizador al recipiente reactor para iniciar la reacción.

Después de aproximadamente 2-1/2 horas de reacción, que se realiza a una temperatura de 70°C y una presión absoluta de 732 mm Hg, el catalizador se ha agotado sustancialmente, y la mezcla de reacción se elabora como se describe previamente. Durante la polimerización, se determina que la mezcla de reacción ha absorbido un total de 16,3 gramos de etileno, del que 2,5 gramos de producto se obtienen después del secado del polímero. Los resultados obtenidos demuestran claramente que un componente del catalizador del metal pesado de circonio puede emplearse con éxito para producir los productos poliméricos deseados, obtenibles mediante la invención.

307432



EJEMPLO VI

En un experimento adicional, se añade una cantidad de suspensión que contiene el complejo de difenil magnesio preparada de la forma empleada en el Ejemplo I, a un depósito de catalizador cerrado mantenido en atmósfera de nitrógeno, que contiene 54 mililitros de Isopar D seco y 1,8 gramos de tricloruro de vanadio. Se añaden entonces aproximadamente 46 mililitros de la suspensión que contiene complejo para producir el precipitado típico que forma la reacción catalizadora. Después de la reacción, la fase sobrenadante del catalizador se sustituye con Isopar D nuevo, como se describió anteriormente.

La mezcla catalizadora se emplea en la polimerización del etileno, como sigue. Un reactor de dos litros, del tipo descrito en el Ejemplo I se limpia, seca y purga con nitrógeno, después de lo cual se añade 1 litro de Isopar D secado con tamiz. El líquido se calienta a 70°C por medio de lámparas de infrarrojo, y se purga el etileno a través del reactor, también como en el Ejemplo I. La mezcla catalizadora se añade después al polimerizador para iniciar la reacción que se realiza a 24°C, temperatura ambiente, y presión de 733 mm Hg, absoluta. La polimerización se continúa durante un periodo de aproximadamente 2 horas durante las cuales se absorben por la mezcla de reacción 8,9 gramos de etileno, produciendo 2,5 gramos del polímero deseado, siguiendo la elaboración y secado como en los ejemplos precedentes.

30



EJEMPLO VII

En otro experimento, el sistema catalizador de la invención se combina con un compuesto organoaluminico para proporcionar un sistema que posee ventajas
5 adicionales.

La suspensión que contiene el complejo de difenil-magnesio se produce como se describe con detalle en el Ejemplo I. Un depósito de catalizador cerrado
10 se limpia, se seca y purga con nitrógeno en la forma ordinaria, después de lo cual se carga con aproximadamente 90 mililitros de Isopar secado con tamiz molecular y 0,22 mililitros (0,38 gramos) de tetracloruro de titanio. La reacción iniciada se deja continuar a temperatura ambiente, 24°C, durante aproximadamente 1 hora, antes de
15 que se separe el líquido sobrenadante del precipitado resultante, por decantación. La fase líquida se sustituye con Isopar seco adicional, se agita para lavar completamente el precipitado, y se decanta la solución de lavado. Después de la adición de una cantidad equivalente
20 de Isopar nuevo, se introducen en el depósito de catalizador aproximadamente 1,3 mililitros (1,20 gramos) de cloruro de dietilaluminio para producir el catalizador mejorado.

La polimerización del etileno se realiza en
25 una reactor de dos litros, mantenido en un estado limpio y seco y bajo nitrógeno, al que se ha añadido un litro de Isopar E. El reactor se satura con etileno y se añaden aproximadamente 1,06 gramos de catalizador, referido a
30 cantidad de difenil-magnesio, tetracloruro de titanio y

3 0 7 4 3 2



cloruro de dietilaluminio presentes, para catalizar la polimerización.

La reacción de polimerización se realiza a una temperatura de 24°C y una presión absoluta de aproximadamente 742 mililitros Hg durante 1-1/2 horas. En este último punto, a pesar que es evidente que el catalizador no está agotado, la mezcla de reacción se ha vuelto tan espesa con el polímero formado que los problemas de transmisión de calor aconsejan la interrupción del experimento. La inspección muestra que aproximadamente 321,4 gramos de etileno han sido absorbidos por la mezcla durante la reacción.

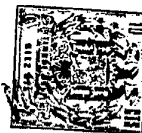
La mezcla de reacción se desactiva a continuación y se elabora en la forma del primer ejemplo para producir 326 gramos de polímero, de lo cual se calcula que la eficacia de la reacción ha sido 307 gramos/gramo.

La significación del experimento se deriva en parte del hecho de que el catalizador empleado, aunque sin envejecer, ha producido una eficacia que se aproxima a la conseguida en uno de los experimentos detallados en el Ejemplo II, en el que, sin embargo, el catalizador se envejece durante 45-1/2 horas. La posibilidad de emplear el catalizador inmediatamente después de su preparación es, por supuesto, considerablemente ventajoso en muchos casos.

EJEMPLO VIII

En este ejemplo, se produce una suspensión, que contiene una suspensión, que contiene complejo difenil-

307432



magnésico, como en el Ejemplo I, y después se añade a un depósito de catalizador previamente limpio, seco y mantenido en atmósfera de nitrógeno, que contiene aproximadamente 90 mililitros de Isopar D seco al tamiz, al que han sido añadidos 0,22 mililitros (0,38 gramos) de tetracloruro de titanio.

La reacción se continúa a 24°C durante aproximadamente una hora antes de que el líquido sobrenadante se decante, se lava el precipitado y se añade Isopar D nuevo y seco de compensación, como en el ejemplo previo. Después del procedimiento de lavado, se añade 2,5 mililitros (1,98 gramos) de triisobutilaluminio al depósito de catalizador y la mezcla resultante se emplea inmediatamente en la polimerización del etileno en la forma siguiente:

El equipo del recipiente reactor y procedimiento utilizado es similar al del anterior Ejemplo VII, excepto que en este caso, se emplean 1,31 gramos de catalizador, referido al difenil-magnesio total, tetracloruro de titanio y triisobutilaluminio presentes, excepto que la reacción se continúa durante una hora y 12 minutos.

Durante la reacción, aproximadamente 325,5 gramos de etileno son absorbidos por la mezcla de reacción antes que el problema de transmisión de calor obligue a la interrupción del experimento. Después de la elaboración y secado, se obtiene un rendimiento de 326 gramos de polímero para producir una eficacia catalizadora de aproximadamente 243 gramos/gramo, de nuevo, una considerable mejora sobre el catalizador sin envejecer, según se describe en el Ejemplo II, que no incluye un compuesto

307432



organo-alumínico.

EJEMPLO IX

5 En este experimento, se prepara una suspensión
que contiene complejo de difenil-magnesio, añadiendo 12
kilogramos de clorobenceno a un recipiente encamisado y
cerrado, de 19 litros, del tipo empleado en el ejemplo I,
que ha sido previamente limpiado, secado y purgado con
10 nitrógeno. Al recipiente se añaden 156 gramos de torneaduras
duras de magnesio limpias para iniciar la reacción, que
se regula a 130°C temperatura de reflujo del clorobenceno,
durante un periodo de aproximadamente 21-1/2 horas.

 A continuación, se añaden 2130 gramos de la
15 mezcla anterior 1915 mililitros, a un recipiente cerrado
adicional, también mantenido en atmósfera de nitrógeno,
que contiene 18,1 litros de Isopar D y 44 mililitros, 76
gramos, de tetracloruro de titanio. El contenido se deja
reaccionar a temperatura ambiente, 24°C, durante aproximadamente
20 1 hora, antes de que se separe por decantación
el líquido sobrenadante del precipitado formado. La fase
líquida se sustituye por Isopar seco adicional, se agita
paralavar completamente el precipitado, y se decanta la
solución de lavado. Después de la adición de una cantidad
25 de Isopar nuevo equivalente a la decantada, se transfieren
tres litros de la mezcla a un recipiente separado, mantenido
en atmósfera de nitrógeno, y se añaden 180 milimoles
de hidruro de diisobutilaluminio para producir los
catalizadores mejorados.

30 La polimerización del monómero de propileno



se realiza en un recipiente reactor de dos litros, de la forma siguiente. Se prepara cuidadosamente el recipiente reactor, es decir, se limpia, seca y purga con nitrógeno, como en los ejemplos anteriores, y se añade un litro de Isopar D seco. Se satura a continuación el reactor con propileno, se ajusta a una temperatura de aproximadamente 50°C, y se añaden 0,60 gramos de catalizador, referido a la cantidad total de difenil-magnesio, tetracloruro de titanio e hidruro de diisobutilaluminio presentes, constituyendo dichos ingredientes una relación molar de 1,2/1,0/3,0, respectivamente, para catalizar la reacción. La presión de reacción se mantiene en este ejemplo a 723 mm Hg, absolutos.

La polimerización se continúa durante un periodo de 1 hora y 45 minutos antes de interrumpirla por descarga del contenido del reactor en metanol, como se describe previamente en relación con el Ejemplo I. El producto polímero se elabora y seca como en el primer ejemplo para producir 5 gramos del producto deseado.

20

EJEMPLO X

Aún en un ejemplo más, se prepara una suspensión que contiene complejo de difenil magnesio como se detalla en el Ejemplo IX. Se añaden a continuación aproximadamente 9,5 mililitros de la suspensión a 95 mililitros de Isopar D seco, mantenidos en atmósfera de nitrógeno en un depósito de catalizador cerrado, y que contiene un mililitro, 0,68 gramos, de titanato de tetrabutilo. La reacción así iniciada da por resultado un preci-

30

307432



pitado típico que se decanta y lava en la forma usual.

La reacción de polimerización se realiza en un reactor encamisado y cerrado de dos litros, con agitación, previa y totalmente limpio seco y purgado con nitrógeno, al que se ha añadido un litro de Isopar D. Después de la saturación del reactor con etileno, se añade 0,553 gramos de catalizador, referido al peso total de titanato de tetrabutilo y difenil-magnesio presentes, y que ha sido envejecido durante 24 horas, para iniciar la reacción. La polimerización se continúa a una temperatura de 70°C y una presión absoluta de 723 mm Hg durante aproximadamente 2 horas, consumiendo en total, aproximadamente 12,1 gramos de etileno.

La polimerización se termina después, con metanol, y el producto se elabora y seca como en el Ejemplo I, para producir el producto polimérico deseado.

EJEMPLO XI

En otro ejemplo, se realiza una polimerización continua de etileno, como sigue. Se prepara una suspensión que contiene complejo de difenil-magnesio en un reactor de 19 litros, como se describe en el Ejemplo IX. Se hace entonces una carga de tres litros de catalizador añadiendo 2,7 litros de Isopar D a un recipiente limpio, seco, provisto de una capa de nitrógeno. Se añaden entonces aproximadamente 6,6 mililitros de tetracloruro de titanio al recipiente, seguidos de 288 mililitros de la suspensión que contiene el complejo de difenil-magnesio. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente du-



rante aproximadamente 1/2 hora, antes de que la mezcla que contiene el precipitado se decante, se vuelva a poner en suspensión se decante y se lleve de nuevo a su volumen original con Isopar D nuevo. El catalizador producido, que contiene 8,08 gramos de tetracloruro de titanio y difenil-magnesio (peso combinado) por litro, se envejece durante 24 horas, antes de emplearlo en la siguiente reacción de polimerización.

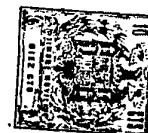
El aparato utilizado consiste en un recipiente encamisado, cerrado, forrado de vidrio, de 19 litros, provisto de un agitador y que posee accesos de entrada para la adición del disolvente de compensación, monómero de etileno, catalizador y disolvente de recicló. El reactor también está equipado con un condensador de disolvente y accesos de salida para la eliminación de los gases que no han reaccionado y retirada de la suspensión de producto que rebosa. La suspensión del producto que abandona el reactor se hace pasar a un enfriador, es decir, a un recipiente cerrado forrado de vidrio, también provisto de un agitador, que se mantiene a temperatura ambiente. Durante el experimento, el contenido del enfriador se retira intermitentemente y se alimenta a un tornillo separador, un dispositivo de tornillo giratorio encerrado en una cubierta perforada en el que se separa el polímero sólido del disolvente acompañante. El disolvente separado del tornillo separador se devuelve periódicamente al reactor, mientras el producto sólido procedente del tornillo se hace pasar a un recipiente que contiene metanol. La mezcla de metanol se trata de cuando en cuando de la forma usual para recuperar el producto polimérico.



En la realización de la reacción, el aparato entero se limpia, seca y purga con nitrógeno, completamente después de lo cual se introducen 17 litros de Iso-
par D seco al tamiz molecular. Se hace pasar una mezcla
5 de vapor de agua a la camisa del reactor, y se regula el agitador del recipiente a una velocidad de 700 a 800 rpm. Después que el contenido del reactor ha alcanzado una temperatura de aproximadamente 75°C, la atmósfera de nitrógeno se sustituye con etileno, añadido a través
10 del tubo de inmersión colocado en el interior del reactor, y se añaden 100 mililitros de la mezcla de catalizador para iniciar la reacción. Cada 15 minutos después de la adición inicial, se añaden 100 mililitros adicionales de catalizador durante todo el experimento.

15 Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 4-1/2 horas, se dosifica disolvente nuevo en el reactor, a una velocidad ligeramente superior a un litro por hora, para producir el rebose del reactor deseado, necesario para la eliminación continua del producto. El
20 peso molecular del producto se regula durante todo el experimento por adición continua de hidrógeno, que se añade al reactor junto con el etileno, siendo aproximadamente iguales, en volumen, las cantidades relativas de cada uno. La velocidad de adición del etileno se regula
25 para que esté aproximadamente entre 150 y 250 gramos por hora.

La reacción de polimerización se continúa durante un periodo de 12 horas, tiempo durante el cual se produce un total de aproximadamente 1610 gramos de polí-
30 mero. La eficacia del catalizador durante todo el expe-



rimento es por término medio aproximadamente 4l, y el producto producido se encuentra que tiene una densidad de aproximadamente 0,964. La densidad aparente del producto se determina que es aproximadamente $265,6 \text{ kg/m}^3$, y después de un tratamiento de eliminación de cenizas similar al que se describe en el Ejemplo I, se encuentra que el polietileno tiene un contenido de ceniza medio de aproximadamente 0,5% sobre una cabe de porcentaje en peso.

A partir su índice de fusión se determina que el peso molecular del producto es por término medio de aproximadamente 51.000 durante todo el experimento. El índice de fusión, método usado comúnmente en aproximaciones del peso molecular, se realiza colocando una muestra del polímero en un aparato de índice de fusión, calentando el material hasta un valor predeterminado y forzándole a pasar a una presión fijada a través de un orificio. La relación tiempo-peso del extruido se compara con una calibrado del aparato para determinar el peso molecular aproximado.

El experimento entero detallado anteriormente se caracteriza por la facilidad de operación y uniformidad del producto. El experimento demuestra que el catalizador de la invención puede emplearse en polimerizaciones continuas para producir productos de polietileno de alta densidad y buena calidad.

EJEMPLO XII

En otro ejemplo, se emplea una forma continua del sistema catalizador, en el que, sin embargo, el hidru-



ro de diisobutilaluminio se añade al catalizador, en parte, para reducir el contenido de ceniza del producto.

5 La suspensión que contiene el complejo de difenil-magnesio se prepara como se describe en el Ejemplo IX y se emplea como sigue. Se prepara un lote de tres litros de catalizador en un recipiente limpio y seco de tres litros, mantenido bajo atmósfera de nitrógeno, añadiendo al recipiente 2,7 litros de Isopar D seco, seguidos por 6,6 mililitros de tetracloruro de titanio. Se
10 añade entonces aproximadamente 288 mililitros del complejo de difenil-magnesio, y después de la reacción usual que forma el precipitado, se decante la mezcla, se vuelve a poner en suspensión, se decanta otra vez, y se lleva a
15 su volumen original con disolvente nuevo. Se añade entonces el hidruro de diisobutil-aluminio a la mezcla en una cantidad suficiente para ajustar las relaciones molares de difenil-magnesio/tetracloruro de titanio/hidruro de diisobutilaluminio a valores de 1,2/1,0/7,0, respectivamente.
20

El catalizador se emplea posteriormente en el aparato de polimerización descrito en el Ejemplo XI, como sigue. Se carga el aparato con 17 litros de Isopar D, se lleva a temperatura, 75°C, se inicia la agitación y el
25 sistema se satura con etileno, todo como en el ejemplo previo. Se introducen aproximadamente 25 mililitros de catalizador para iniciar la reacción, seguidas después por adiciones de 50 mililitros cada media hora, durante la mayor parte del experimento. La polimerización que modifica introduciendo el monómero de etileno como mezcla
30



de etileno-hidrógeno, que contiene aproximadamente 15% en volumen de hidrógeno.

El experimento se continúa durante 12 horas y produce durante ese tiempo 1851 gramos de polímero que
5 tiene una densidad aparente de aproximadamente 256 kg/m^3 una densidad de aproximadamente $0,94 \text{ gm/c.c}$ y un contenido de ceniza sólo ligeramente superior al $0,03\%$ en peso. La eficacia del catalizador a través de muchos de los experimentos varía entre 40 y 50 gms/gm , mientras el
10 producto producido se encuentra que tiene, por determinaciones del índice de fusión, un peso molecular que varía entre aproximadamente 200.000 y 400.000.

De particular interés es la diferencia en el contenido de ceniza entre el experimento detallado en el
15 Ejemplo XI y el experimento presente. En el caso primero constituye aproximadamente $0,5$ por ciento en peso del producto, pero en este ejemplo, es sólo ligeramente superior al $0,03\%$. Tal diferencia es corriente en el caso de sistemas catalizadores de la invención que contienen un compuesto
20 organo-alumínico, y es una de las razones por las que se prefiere esta forma en muchos casos.

EJEMPLO XIII

25 Todavía en un experimento más, se elabora una suspensión que contiene complejo difenil-magnésico, como en el Ejemplo IX. Después de su preparación, a diferencia de los procedimientos empleados en los ejemplos anteriores se deja sedimentar la suspensión, y se separa de la misma
30 el líquido sobrenadante transparente. El catalizador se

307432



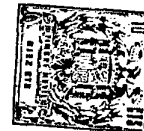
forma añadiendo 2,6 litros de Isopar D seco a un recipiente de tres litros limpio y seco, mantenido en atmósfera de nitrógeno, seguidos por 6,6 mililitros de tetracloruro de titanio, y después 410 mililitros del líquido sobrenadante obtenido de la suspensión de difenilmagnesio. La mezcla se deja reaccionar a temperatura ambiente, 23°C, para producir un precipitado que contiene la suspensión que se decanta, se vuelve a poner en suspensión, se decanta y se lleva a su volumen original de la manera usual.

Después de un periodo de envejecimiento de 75 horas, el catalizador se emplea en una reacción de polimerización, como sigue.

Un recipiente de reactor de dos litros, del tipo descrito en relación el Ejemplo V, limpio, seco y purgado con nitrógeno, se carga con un litro de Isopar D seco al tamiz molecular. El sistema reactor se purga con etileno y se añaden 0,2 gramos de catalizador, con relación al peso total de difenilmagnesio y tetracloruro de titanio presentes. La polimerización se continúa a una temperatura de 70°C y a una presión absoluta de 730 mm Hg durante un periodo de 2 horas, antes de que se termine y elabore de la manera que en los ejemplos anteriores.

El producto resultante consiste en 135 gramos de un polímero que tiene una densidad aparente de 107,2 kg/m³, y una densidad de 0,945 grms/cc,. A partir de una absorción total de etileno de 156 gramos se calcula que la eficacia del catalizador ha sido de 675 grms/gm.

Se observa comparando el experimento de este



ejemplo con el del ejemplo II, en el que el catalizador se envejece durante 69,5 horas, que la eficacia de este experimento, 925 gms/gm, es mucho mayor que la obtenida aquí. Igualmente importante es que la densidad aparente
5 del experimento del Ejemplo II es $276,8 \text{ kg/m}^3$, mientras que el del presente experimento es solo 6,7. En vista de los resultados, es evidente que la inclusión de todos los componentes de la suspensión que contiene complejo de difenil-magnesio es esencial si quieren conseguirse
10 los productos mejorados que pueden obtenerse por el uso de la presente invención.

EJEMPLO XIV

15 En un ejemplo adicional, la modificación de una polimerización de etileno se logra por la adición de trifluoruro de boro, de la siguiente manera.

Se prepara una suspensión que contiene el complejo de difenil-magnesio, de la forma del Ejemplo IX, y
20 se emplea en la síntesis del catalizador de polimerización, como sigue. A un depósito de catalizador previamente limpio, seco y purgado con nitrógeno se añaden 90 mililitros de trímero de propileno hidrogenado y después 0,22 mililitros de tetracloruro de titanio. Se añaden
25 aproximadamente 9,5 mililitros de la suspensión de difenil-magnesio para producir la reacción típica que forma el precipitado, que se realiza a temperatura ambiente. Después de un periodo de reacción de 1/2 hora, se decanta el catalizador, se vuelve a poner en suspensión se de-
30 canta y se lleva a su volumen inicial con disolvente nuevo

307432



como en los ejemplos anteriores.

La polimerización se realiza en un reactor de dos litros del tipo descrito en el ejemplo anterior, al que se han añadido un litro de trímico de propileno hidrogenado. El reactor se satura previamente con etileno que
5 contiene 5% en volumen de trifluoruro de boro y se añaden al sistema aproximadamente 1,47 gramos de catalizador, envejecido durante aproximadamente 1-1/2 horas, para inicial la reacción de polimerización. La reacción se
10 continúa durante dos horas antes de ser interrumpida y elaborada en la forma ordinaria, para producir 6 gramos de polímero que tiene una densidad de 0,950 gms/cc y un peso molecular de aproximadamente 90.000.

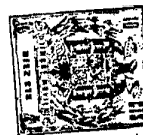
La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 23 de
15 diciembre de 1963, con el nº 332.430 parcial, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva, que
25 se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la polimerización de olefinas, caracterizado por usar en la polimerización un catalizador preparado haciendo reaccionar, en
30



ausencia de compuestos de éter, un haluro orgánico con magnesio formando así un complejo organo-magnésico, añadir luego dicho complejo a un compuesto de metal pesado elegido del grupo consistente en titanio, vanadio, cobalto y circonio, para formar un catalizador activo.

2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico.

3.- Un procedimiento según los puntos 1 ó 2, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de sustancialmente 0° a 100°C.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque está también presente durante la polimerización una sustancia modificadora.

5.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque es etileno la olefina que se está polimerizando, y la polimerización se efectúa en un medio líquido que en esencia carece de solubilidad para la fase sólida del catalizador, siendo dicho catalizador preparado a partir de un haluro de fenilo como haluro orgánico, y de un haluro de titanio como compuesto de metal pesado, y se usa suficiente catalizador para que el complejo de fenil-magnesio junto con el haluro de titanio esté presente en la cantidad de al menos 0,1 gramos aproximadamente por litro de mezcla de reacción de polimerización, realizándose la polimerización a una temperatura de sustancialmente 60 a 80°C.

6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la sustancia modi-

307432



ficadora es hidrógeno.

5 7.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se polimeriza una mezcla de olefinas que incluyen tanto etileno como propileno.

10 8.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la sustancia modificadora es controlada al nivel para el cual se produce un polímero que tiene una densidad de por lo menos 0,96 aproximadamente.

15 9.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores mediante el cual se facilita la separación de los residuos de catalizador, caracterizado por la adición de un compuesto organo alúminico a un polímero de olefina que contiene impurezas residuales de catalizador, y someter luego dicho polímero a un tratamiento de purificación, obteniéndose un producto polimérico que se caracteriza por tener un nivel relativamente bajo de dichas impurezas.

20 10.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el haluro orgánico es un haluro orgánico aromático.

25 11.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque el compuesto de metal pesado es un haluro de titanio y/o un alcoholato de titanio.

30 12.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque se usa un exceso del haluro aromático para formar el complejo aromático de magnesio y la mezcla resultante producida se añade a



dicho compuesto de metal pesado y, luego, sustancialmente toda la fase líquida de la mezcla resultante se reemplaza por un líquido que tiene una solubilidad reducida para la fase sólida de dicha mezcla, para formar un catalizador activo.

5
13.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque, después de añadir el complejo orgánico de magnesio al compuesto de metal pesado, la mezcla resultante se combina entonces con un compuesto orgánico de aluminio para formar un catalizador activo.

10
14.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se usa un exceso del haluro aromático para formar el complejo aromático de magnesio y la mezcla resultante producida se añade a dicho compuesto de metal pesado y, luego, sustancialmente, toda la fase líquida de la mezcla resultante se reemplaza por un líquido que tiene una solubilidad reducida para la fase sólida de dicha mezcla, y esta mezcla resultante se combina entonces con un compuesto orgánico de aluminio para formar un catalizador activo.

15
20
15.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque el haluro orgánico es un haluro de fenilo.

25
16.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la reacción entre el haluro orgánico y el magnesio se efectúa por calentamiento.

30
17.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque el compuesto de

307432



metal pesado, al cual se añade el complejo orgánico de magnesio, está presente en un disolvente orgánico.

5 18.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores 11 y 15 a 17, caracterizado porque el
constituyente de difenil-magnesio de la mezcla que resulta de la adición del complejo de fenil-magnesio al compuesto de titanio está en una proporción de 0,77; y, después, se sustituye sustancialmente la fase líquida de la combinación producida por un medio líquido que
10 tiene una solubilidad reducida para la fase sólida de la combinación formada por la adición y, luego, se combina, la mezcla resultante con una cantidad de compuesto orgánico de aluminio, tal que la relación de dicho compuesto orgánico de aluminio a dicho compuesto de titanio sea,
15 al menos, sustancialmente de 1,5.

19.- Un procedimiento para la polimerización de olefinas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

4 MAR 1955

P. A.

Alfredo de Eizabur
Por Poder

CP.

M. Eizabur