

573484
P.- 43.140

Brev. RVH/AD
Gas S. 68/4-69/3B
combinés

373484

Memoria descriptiva

13



13 NOV 1969

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-08
SUBCLASE F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION Y COPOLIMERIZACION DE OLEFINAS" (Clase Internacional C08f)

6.11.69

13 NOV



El presente invento concierne a un procedimiento perfeccionado para la polimerización de olefinas en presencia de un catalizador con soporte.

La firma solicitante ha puesto a punto un conjunto de catalizadores soportados, que comprenden:

- un compuesto órganometálico
- un compuesto de un metal de transición que pertenece a los grupos IVa, Va o VIa fijado a la superficie de
- un soporte sólido escogido en el grupo que comprende los compuestos de metales bivalentes que presentan grupos hidroxilo y/o átomos de oxígeno químicamente unidos, y los polímeros que presentan grupos donantes de electrones.

Los compuestos órganometálicos utilizados para la preparación de los catalizadores soportados están escogidos generalmente entre los derivados orgánicos de metales de los grupos I a IV y en particular los trialcoholaluminios. El trietilaluminio, el triisobutilaluminio y de una manera general los trialcoholaluminios, han sido utilizados hasta ahora con éxito.

Se ha encontrado ahora que el empleo de un activador particular, que no pertenece a la clase de los trialcoholaluminios, conduce a resultados particularmente ventajosos.

El invento consiste en realizar la polimerización de las olefinas en presencia de un sistema catalítico que comprende un completo sólido producido por la reacción de un derivado halogenado de un metal de transición con un soporte sólido, y un activador constituido por el producto de la reacción entre una diolefina y un compuesto de fórmula

6.11.69

- 2 -

373484



13 NOV 1964

ALR₃ en que R representa un radical monovalente escogido entre hidrógeno y los radicales hidrocarbonados, estando caracterizado el producto resultante por una proporción P entre el número de radicales derivados de la diolefina y el número de radicales R, que está comprendida entre 0,25 y 3.

La fórmula exacta de los productos de la reacción entre los compuestos de aluminio de fórmula ALR₃ y una diolefina no está definida con precisión y depende especialmente de las condiciones de la reacción. Se sabe, en efecto, que esta reacción puede proporcionar toda una serie de productos diferentes, que se caracterizan por proporciones P que varían entre menos de 0,25 y más de 4, y por pesos moleculares que van desde menos de 200 a más de 2.000. En efecto, a medida que avanza la reacción, radicales monovalentes R son reemplazados por radicales que se derivan de la diolefina; estando entonces estos últimos todavía monoinsaturados, pueden reaccionar de nuevo por sustitución con otros radicales R que pertenecen a otras moléculas organoaluminicas para proporcionar moléculas que contienen 2 átomos de aluminio, y así sucesivamente, según la duración y la temperatura de la reacción, hasta la formación de un verdadero polímero organoaluminico. Se ignora todavía actualmente la estructura exacta de estos productos y en particular si son lineales o cíclicos.

Los compuestos de fórmula ALR₃ utilizables para la preparación de los activadores cuyo empleo constituye el objeto del presente invento son los trialcoholaluminios, los hidruros de dialcohol- y de mono- alcohol-aluminio y el hidruro de aluminio. Se utilizan preferentemente el



triisobutilaluminio y el hidruro de diisobutilaluminio.

Las diolefinas utilizadas pueden presentar dobles enlaces conjugados o no. El butadieno, isopreno, mirceno, alfa-felandreno, 2-fenil-butadieno, 1,2-dimetilenciclohexano, así como 1,4-pentadieno y 1,4-hexadieno son convenientes para la preparación de los activadores.

La reacción entre la diolefina y el compuesto de fórmula AlR_3 se realiza según la técnica clásica, por calentamiento de los reactivos al abrigo del oxígeno y de la humedad, a una temperatura y durante un tiempo que son determinados por las propiedades del activador deseado. Se puede introducir también uno de los reactivos de modo continuo. Las condiciones de reacción son tanto más severas cuanto más elevada sea la proporción P que se desea.

Tales productos, obtenidos partiendo de isopreno y de triisobutilaluminio son vendidos en el comercio bajo la denominación "isoprenilaluminio". Esta cubre una extensa gama de productos que presentan características y propiedades variables dentro de amplios límites.

La firma solicitante ha encontrado que solo ciertos productos de la reacción entre una diolefina y un compuesto del tipo AlR_3 son convenientes para la puesta en práctica del invento, y que especialmente los productos caracterizados por una proporción P elevada, particularmente superior a 3, y un peso molecular superior a 500, no son convenientes para la activación de los complejos catalíticos con soporte. Este es el caso de los productos descritos en la patente USA 3.180.837 del 30.3.1960 a nombre de E. I. du Pont de Nemours and Co.

Los productos que son más convenientes para la

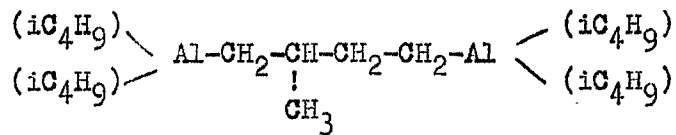


puesta en práctica del invento se obtienen por la reacción entre isopreno y un trialcoholaluminio y presentan una proporción P. C₅/C₄ comprendida entre 0,25 y 3, y particularmente entre 0,25 y 2,3.

5

Un producto particularmente conveniente para la puesta en práctica del invento es el producto inicial de la reacción entre isopreno y triisobutilaluminio, producto que se caracteriza por una proporción P = 0,25 y que corresponde a la fórmula siguiente:

10



15

En efecto, el resultado esencial que se desea obtener por la utilización de estos activadores particulares, es la obtención de poliolefinas que presentan pesos moleculares superiores a los de los productos obtenidos bajo las mismas condiciones con los activadores anteriormente utilizados y especialmente con trietil-aluminio y triisobutil-aluminio, al mismo tiempo que se aumenta todavía más la actividad catalítica, o en cualquier caso manteniendola en el nivel anterior.

20

Este resultado no se alcanza con productos de reacción de una diolefina y un compuesto AlR₃ que sale fuera de la gama antes definida. En efecto, se ha comprobado que si todos los productos de reacción de una diolefina con un trialcoholaluminio conducen a poliolefinas de peso molecular aumentado, este aumento se señala con la mayor intensidad para variaciones de la proporción P desde 0 a 1.

25

30

Existe un valor óptimo en la gama de las propor-

373484



ciones P, al que corresponde un máximo de actividad catalítica y un máximo de aumento del peso molecular, o lo que es lo mismo, de disminución del índice de fusión del polímero. Este óptimo, que se sitúa en proporciones P comprendidas entre 0,25 y 2,5, aparece claramente en las figuras 1 y 2 anejas en que figuran los resultados de una serie de experiencias efectuadas con el mismo complejo catalítico y bajo condiciones reproducibles. Se han dibujado allí respectivamente, en ordenadas la productividad catalítica expresada en gramos de polietileno producido, por gramo de catalizador, y el índice de fusión del polietileno medido según la norma ASTM D 1233-59 T, y en abscisas la proporción P evaluada a partir de los contenidos de C₄ y C₅ de los gases de hidrólisis de los diferentes productos de reacción del triisobutilaluminio con isopreno, que han sido utilizados como activadores.

La cantidad de activador a utilizar no es crítica siempre que el activador esté presente en gran exceso con relación al compuesto de un metal de transición presente en el medio de polimerización. La proporción atómica Al/M en que M es el metal de transición debe ser superior a 2; está comprendida ventajosamente entre 5 y 100.

Los activadores, tal como, se definen anteriormente, se utilizan en combinación con complejos catalíticos en los cuales el elemento de transición está unido químicamente con un soporte sólido.

Este último se escoge en el grupo que comprende los compuestos de metales bivalentes que presentan grupos hidroxilo y/o átomos de oxígeno químicamente unidos y los polímeros que presentan grupos donantes de electrones.



Los compuestos de metales bivalentes se escogen preferentemente entre los hidroxocloruros, los hidróxidos, los halogenuros parcialmente hidrolizados, y los compuestos oxigenados de estos metales. El metal bivalente está escogido preferentemente en el grupo que comprende magnesio, calcio, zinc, estaño, manganeso, hierro, cobalto y níquel. En la mayor parte de los casos, se prefiere utilizar, como soporte reactivo, un compuesto de magnesio y en particular un compuesto oxigenado de este metal.

Los polímeros que presentan grupos funcionales capaces de fijar el elemento de transición, por ejemplo por formación de complejos, son especialmente:

- Un copolímero del alcohol vinílico que contiene de 1 a 20 % en moles de alcohol vinílico al estado polimerizado en su molécula;

- Un policondensado hidroxilado derivado del formol y de un compuesto amínico;

- Un compuesto macromolecular que presenta dobles enlaces carbono-carbono en su molécula;

- Un compuesto macromolecular nitrogenado prácticamente exento de grupos hidroxilo;

- Un compuesto macromolecular que presenta grupos funcionales oxigenados, pero prácticamente exento de grupos hidroxilo alcohólicos.

Como compuestos halogenados de metales de transición utilizables para la preparación de los complejos catalíticos, se escogen uno o varios compuestos que forman parte del grupo que comprende los halogenuros y oxihalogenuros de metales de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica y más particularmente entre los derivados clorados de



13 NOV

titanio y de vanadio, por ejemplo $TiCl_3$, $VOCl_3$ y VCl_4 .

La polimerización y la copolimerización de las olefinas pueden realizarse según cualesquiera de las técnicas conocidas: de modo continuo o discontinuo, en fase gaseosa, es decir en la ausencia de cualquier medio líquido, o en presencia de un medio de dispersión en el cual es soluble el monómero. Como medio líquido de dispersión, se puede utilizar un hidrocarburo inerte, líquido en las condiciones de polimerización, o los monómeros propiamente dichos, mantenidos al estado líquido bajo su presión de saturación.

El procedimiento que constituye el objeto del invento se aplica particularmente bien a la homopolimerización del etileno y a su copolimerización con otras alfa-olefinas tales como propileno, buteno-1, etc.

En el caso de la polimerización del etileno y de su copolimerización con pequeñas cantidades de otras olefinas, encuentra una aplicación especialmente interesante en la obtención de resinas que presentan a la vez un pequeño índice de fusión, por ejemplo inferior a 0,5 y una amplia repartición de los pesos moleculares, caracterizadas por ejemplo por un factor CD, tal como se define en la solicitud de patente española 369.932 del 26.7.1969, a nombre de Solvay y Cie., superior a 5.

Además, los activadores aquí definidos son convenientes particularmente para ser utilizados con los catalizadores soportados descritos en la patente española 332.999 del 3.11.1966 a nombre de Solvay y Cie. y que comprenden, además de los constituyentes ya especificados del catalizador un soporte, un alcóxido de un metal del grupo IVa, en

13 NOV



particular un alcóxido de titanio. Se obtiene entonces con mucha facilidad polietileno que presenta, además de las características de índice de fusión bajo y de repartición extensa de los pesos moleculares, una densidad disminuida y una resistencia al agrietamiento bajo tensión particularmente elevada.

El procedimiento que constituye el objeto del invento se aplica igualmente a la fabricación de copolímeros cauchoides de dos o varias alfa olefinas, en particular de etileno con propileno y/o buteno-1, así como para la fabricación de copolímeros de una o varias alfa-olefinas con diolefinas y en particular diolefinas no conjugadas, con la condición de emplear los monómeros en proporciones convenientes. Estas van desde 50 a 99,5 % en moles de propileno o de otra alfa olefina por 50 a 0,5 % en moles de etileno. La cantidad de diolefina está comprendida generalmente entre 0 y 20 % en moles.

En la preparación de estos copolímeros cauchoides, la utilización de los activadores particulares que constituyen el objeto del invento permite obtener productos que presentan una viscosidad Mooney más elevada.

Se sabe que la viscosidad Mooney es una de las medidas más normalmente utilizadas para la evaluación de la "plasticidad" de los cauchos, es decir de su facilidad de deformación, y finalmente para hacerse una idea sobre su comportamiento durante la transformación, por ejemplo por mezclado o, por extrusión.

Es sabido que si la viscosidad Mooney varía en función del tamaño y de la configuración de las moléculas de caucho, como este último es un fluido no newtoniano, no



existe relación simple entre el peso molecular y esta medida de la viscosidad (norma ASTM D 1.646-67).

5 Para ciertas aplicaciones y especialmente con vistas a la dilución con cantidades importantes de aceite, es necesario disponer de cauchos con elevada viscosidad Mooney. Ahora bien, la mayor parte de los procedimientos de preparación de copolímeros de etileno-propileno y de terpolímeros de etileno-propileno-dieno no proporcionan más que productos con pequeña viscosidad Mooney en promedio.

10 Una de las ventajas determinantes del procedimiento que constituye el objeto del invento es la posibilidad de obtener, de modo muy simple y sin pérdida de actividad catalítica, elastómeros poliolefínicos con viscosidad Mooney elevada e incluso muy elevada.

15 Ejemplo 1.- Para un ensayo de polimerización de etileno se utiliza un producto de reacción de isopreno con triisobutilaluminio que presenta las características siguientes:

20 Contenido de aluminio: 19,2 % en peso;
peso molecular 400;
gas de hidrólisis:
Volumen medido en las condiciones normales:
202 ml/g.
Composición:
25 isobutano 30,4 % en volumen
2-metil butano 66,4 % en volumen

en una hidrólisis con agua pesada, se ha comprobado que el isobutano estaba monodeuterado y el 2-metil-butano estaba dideuterado.

30 - proporción P C₅/C₄ : 2,1

6.11.69

- 10 -

373484



Este producto es utilizado a razón de 60 mg.,
o sea una proporción atómica Al/Ti de 20, para un ensayo
de polimerización de etileno realizado en autoclave de
1,5 litros que contiene 0,5 litros de hexano y 55 mg de
5 un complejo catalítico que contiene 22 g. de Ti por Kg,
obtenido haciendo reaccionar, en ausencia de disolvente,
TiCl₄ con un soporte a base de óxido de magnesio obtenido
por calcinación de carbonato básico de magnesio a 540° C
durante 16 horas bajo nitrógeno anhidro.

10 Se introducen a continuación etileno bajo una
presión parcial de 10 kg/cm² e hidrógeno bajo una presión
parcial de 4 kg/cm².

La polimerización se realiza bajo presión cons-
tante con introducción continua de etileno, durante 1 ho-
15 ra a 85° C.

Se obtienen así 112 g. de un polietileno carac-
terizado por un índice de fusión, medido según la norma
ASTM D 1238-59 T, de 0,16 y un factor C_D que mide la ampli-
tud de la distribución de los pesos moleculares, evaluado
20 tal como se describe en la solicitud de patente española
369.932 ya citada, de 7.

La actividad catalítica era de 9330 g de PE/h.g.
Ti.atm. C₂H₄ y la productividad era de 2050 g. de polieti-
leno por g. de complejo catalítico.

25 A título de comparación, un ensayo efectuado ba-
jo las mismas condiciones con la misma proporción Al/Ti,
pero con triisobutilaluminio como activador, ha dado 120
g de un polietileno caracterizado por un índice de fusión
de 0,32. La obtención de un producto de índice de fusión
30 0,16 necesita en este caso el empleo de una presión de hi-



drógeno de 3 kg/cm^2 aproximadamente y el producto formado ha presentado entonces un factor G_D de 5.

Ejemplos 2 a 7.- Se reproduce el ensayo del Ejemplo 1, pero con cantidades equimoleculares de activadores obtenidos de la misma manera que el del ejemplo 1, pero caracterizados por proporciones P diferentes. Las características de estos activadores así como los resultados que se han hecho posible obtener figuran en la Tabla I siguiente.

Tabla 1

10

Núm. del ensayo	Proporción $P \text{ C}_5/\text{C}_4$ en el activador.	Cantidad de PE producido g.	Actividad catalítica g. PE/h. g. Ti. atm. C_2H_4	Productividad catalítica g. PE/g. sólido catalítico.	Índice de fusión del PE g/10 min.
15 1b(réf)	0	120	10000	2200	0,32
2	0,25	143	11800	2600	0,17
3	0,9	129	10750	2350	0,17
4	1,4	132	11000	2400	0,17
5	1,9	115	9600	2100	0,15
20 6	2,6	94	7830	1700	0,12
7(ref)	3,3	77	6420	1400	0,10

Comparados con los resultados del ensayo 1b efectuado con triisobutilaluminio, y tomado aquí a título de referencia, y con el ensayo 6 efectuado con un activador caracterizado con una elevada proporción P, que sale del marco del presente invento, los ensayos 2 a 5 muestran el interés de los activadores que constituyen el objeto del invento, desde el punto de vista de actividad catalítica y de disminución del índice de fusión.

6.11.69



Ejemplo 8.- Se realiza un ensayo de copolimerización de etileno y de buteno en un autoclave de 1,5 litros, en el cual se introducen sucesivamente:

- 5 - 0,5 litros de hexano
- 55 mg. de un complejo catalítico obtenido partiendo de carbonato básico de magnesio calcinado y de $TiCl_4$, tal como se describe en el ejemplo 1, y que contiene 24 g. de titanio por kg.
- 10 - 74 mg. de un activador idéntico al descrito en en Ejemplo 1.
- etileno bajo una presión de 10 kg/cm^2 .
- hidrógeno bajo una presión de 4 kg/cm^2 .
- 0,75 g. de buteno-1.

Se lleva el conjunto a 35°C y se mantiene a esta 15 temperatura bajo presión constante por introducción continua de etileno, durante 1 hora.

Se evacuan por desgasificación los monómeros que no han reaccionado, se separa el disolvente y se recogen 142 g. de un copolímero de etileno-buteno caracterizado 20 por:

- una densidad real de $0,952 \text{ kg/dm}^3$;
- un índice de fusión de $0,22 \text{ g/10 minutos}$;
- un factor C_D de 7.

La actividad catalítica era de 10.750 g/h.g.Ti. 25 atm. C_2H_4 y la productividad era de 2580 g/g de complejo catalítico.

Un ensayo realizado en condiciones absolutamente idénticas con 100 mg. de triisobutilaluminio como activador con la misma proporción Al/Ti, ha dado los resultados siguientes: 30



- Cantidad de copolímero obtenido: 121 g
- Actividad catalítica: 9170 g. de PE/h.g.Ti.atm.
C₂H₄.
- Productividad catalítica: 2.200 g.PE/g de complejo catalítico.
- 5 - Densidad real del copolímero: 0,953 kg/dm³
- Índice de fusión del copolímero: 0,47 g/10 min.
- Factor C_D: 7.

Se comprueba por lo tanto que, con relación al ensayo de referencia, el ensayo efectuado con el activador que constituye el objeto del invento ha permitido obtener, con una actividad catalítica mejorada, un producto que presenta una densidad menor, lo cual indica una mejor incorporación del comonomero y un índice de fusión menor con un factor C_D equivalente. Esto indica que si se aumentase la dosis de hidrógeno presente en la polimerización, se podría obtener un producto que presentase el mismo índice de fusión que el del ensayo de referencia, pero con un factor C_D más elevado, lo cual es la meta buscada.

Ejemplo 9.- Se realiza un ensayo de preparación de un polietileno de densidad reducida según la técnica de la patente española 332.999 ya citada.

Para efectuar esto, se introducen sucesivamente en un autoclave de 1,5 litros:

- 0,5 litros de hexano
- 25 - 74 mg. del activador utilizado en el Ejemplo 7; después se lleva el conjunto a 85° C y se inyecta a continuación:
- etileno bajo una presión de 10 kg/cm²
- hidrógeno bajo una presión de 4 kg/cm²
- 40 mg. de tetraoctilato de titanio Ti(O₂C₈H₁₇)₄ y finalmente.

30

373484



- 55 mg. del complejo catalítico utilizado en el Ejemplo 7.

Después de 1 hora de polimerización bajo presión mantenida constante por introducción continua de etileno, se desgasifica y se recoge el producto.

Los resultados de este ensayo están consignados en la Tabla II, con los de un ensayo de referencia realizado en condiciones idénticas con 100 mg. de triisobutilaluminio como activador, por lo tanto con la misma proporción Al/Ti.

Tabla II

		Ejemplo 9	Ejemplo de referencia
15	Peso de polímero obtenido	g. 140	129
	Actividad catalítica	g.PE/h.g.Ti.atm.C ₂ H ₄ 10600	9770
	Productividad catalítica	g.PE/g.complejo catalítico 2540	2340
	Densidad	kg/cm ³ 0,943	0,945
	Índice de fusión	g/10 minutos 0,30	0,75
20	Factor C _D	7	7

Ejemplo 10.- Se realiza un ensayo de polimerización de etileno por medio de un complejo catalítico a base de hidroxicloloruro de magnesio y de TiCl₄, preparado tal como se describe en el Ejemplo 4 de la patente española 327.186 del 26.5.1966 a nombre de Solvay y Cie. Este complejo catalítico presenta un contenido de titanio de 2,5 g/kg y es utilizado a razón de 150 mg. El activador utilizado a razón de 342 mg. es un producto obtenido por puesta en reacción de triisobutilaluminio con isopreno, y se caracteriza por una proporción P de 2,3.

373484



El modo operatorio utilizado para este ensayo es idéntico al del Ejemplo 1 y las condiciones particulares son las siguientes:

- Presión de etileno: 10 kg/cm²
- Presión de hidrógeno: 5 kg/cm²
- Temperatura: 60^o C.
- Duración: 1 hora.

Los resultados de este ensayo están consignados en la Tabla III siguiente, en que son comparados con los de un ensayo de referencia realizado con 374 mg. de triisobutilaluminio como activador.

Tabla III

		<u>Ejemplo 10</u>	<u>Ejemplo de referencia</u>
15	Peso de polímero	g. 132	118
	Actividad catalítica, g. PE/h. g. TiCl ₄ . atm. C ₂ H ₄	35200	31500
	Productividad catalítica g. PE/g. complejo catalítico	880	790
	Densidad real	kg/dm ³ 0,959	0,959
20	Índice de fusión	g/10 minutos 0,15	0,44
	Factor C _D	11	11

Ejemplo 11.- Se introducen sucesivamente en un autoclave de 1,5 litros secado y barrido con nitrógeno puro anhidro:

- 25 - 5 ml. de una solución en hexano de un producto de reacción de isopreno con triisobutilaluminio caracterizado por una proporción P (radicales C₅/radicales C₄) de 1,9; siendo la concentración de la solución de 27 g. de Al/l.
- 30 - 140,0 mg. de un catalizador preparado por reac-



5 ción de $TiCl_4$ con un copolímero que contiene 7,8 % en moles de alcohol vinílico, 90 % en moles de cloruro de vinilo y 2,2 % en moles de acetato de vinilo, efectuándose esta reacción a $140^{\circ} C$ en suspensión en $TiCl_4$ hirviendo y seguida por lavado del sólido con hexano; el catalizador así obtenido contiene 86 g. de Ti/kg; la proporción Al/Ti en el medio es de 20;

- 646 ml. de propileno.

10 Se lleva la temperatura del autoclave a $40^{\circ} C$ introduciendo al mismo tiempo etileno de manera que se alcanza una presión constante total de $23,0 \text{ kg/cm}^2$. Se realiza así una solución con 15 % en moles de etileno en propileno líquido.

15 Después de 4 horas, se evacuan por desgasificación los monómeros que no han reaccionado y se recogen 250 g. de copolímero que contiene 26 % en moles de propileno y que presenta una viscosidad Mooney (norma ASTM D 1646): 73-ML 1 + 8 ($127^{\circ} C$).

20 La actividad catalítica ha sido de 5200 g. de copolímero por hora y por gramo de Ti.

25 Un ensayo comparativo realizado en las mismas condiciones, con introducción de 130 mg. de catalizador y de 10 ml. de una solución con 100 g/litro de triisobutilaluminio en hexano, o sea con una proporción Al/Ti de 22, ha dado los resultados siguientes:

- peso de copolímero obtenido: 190 g.
- contenido de propileno del copolímero: 25 % en moles
- viscosidad Mooney 36-ML 1 + 8 ($127^{\circ} C$)
- actividad catalítica: 4280 g. de copolímero/hora y g. de Ti.

30

6.11.69

373484

La comparación de los resultados de medición de la viscosidad Mooney 73 en lugar de 36- muestra suficientemente el efecto del empleo del activador que constituye el objeto del invento.

5 Ejemplo 12.- Se efectúa la copolimerización de etileno y de propileno de modo continuo en un reactor de 300 litros, completamente lleno de líquido, estando el polímero en suspensión en la mezcla de monómeros mantenidos al estado líquido.

10 Se alimenta de modo continuo el reactor con:
 14,6 litros/hora de propileno líquido
 6,7 litros/hora de propileno líquido que contiene, al estado disuelto, producto de reacción de isopreno con triisobutilaluminio caracterizado por una proporción $P=1,9$, en la concentración de 0,178 g de Al/litro.

15 14,8 litros/hora de propileno líquido que contiene en suspensión un catalizador sólido similar al utilizado en el Ejemplo 1 y que contiene 81 g de titanio por kg, siendo inyectado este en el reactor a razón de 1,2 g/hora.
 20 2,96 kg/hora de etileno.

 La concentración de propileno en la mezcla de monómeros es de 93,1 % en moles y la proporción Al/Ti es de 21,6.

25 Se retira continuamente de este reactor, por intermedio de una esclusa, una suspensión de copolímero que contiene 113 g de copolímero por litro de suspensión. La producción horaria es de 4,08 kg de copolímero.

 Este copolímero presenta las características siguientes:

30 - contenido de propileno: $36,5 \pm 0,5$ % en moles.



- viscosidad Mooney: 66 ± 1 - ML 1+8 (127 C)

La actividad catalitica es de 4200 g de copolímero por hora y por g de titanio.

5 A título de comparación, se ha realizado un ensayo en condiciones similares con triisobutilaluminio en calidad de activador. Las condiciones de este ensayo eran las siguientes:

Se alimenta de modo continuo el reactor con:

propileno líquido: 13,3 litros/hora.

10 - propileno líquido que contiene 1,3 g/l de triisobutilaluminio: 6,9 litros/hora.

- propileno líquido que contiene el catalizador en suspensión. 16,8 litros/hora; contenido en Ti del catalizador: 80 g/kg; caudal de catalizador 1,46 g/hora.

15 - etileno: 3,4 kg/hora.

El contenido en propileno de la mezcla de monómeros era de 92,8 % en moles y la proporción Al/Ti era de 18,4.

20 La producción horaria de copolímero era de 3,8 kg, bajo forma de una suspensión con 102 g/litro. La actividad catalítica era de 3250 g de copolímero por hora y por g de Ti.

Las características del copolímero son las siguientes:

25 - contenido de propileno: $35,5 \pm 0,5$ % en moles.

- viscosidad Mooney 40 ± 1 = ML 1+8 (127 C).

Se comprueba nuevamente el aumento de viscosidad Mooney ligado con la utilización del activador que constituye el objeto del invento.

30 La presente solicitud que corresponde a la pre-

373484



sentada en Francia el 2 de Diciembre de 1.968 con el número 176.286 y el 6 de Octubre de 1.969 con el número 6934083 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

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

15

1º.- Procedimiento para la polimerización y copolimerización de olefinas en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo sólido producido por la reacción de un derivado halogenado de un metal de transición con un soporte sólido y un activador organometálico caracterizado por que el activador está constituido por el producto de la reacción entre una diolefina y un compuesto de fórmula AlR_3 en que R representa un radical monovalente escogido entre hidrógeno y los radicales hidrocarbonados, poseyendo dicho producto una proporción P entre el número de radicales derivados de la diolefina y el número de radicales R, que está comprendida entre 0,25 y 3.

25

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el activador es un producto de la reacción entre triisobutilaluminio e isopreno caracterizado por una proporción P comprendida entre 0,25 y 3 y preferentemente entre 0,25 y 2,3 y un peso molecular comprendido entre

30

350 y 500 y preferentemente próximo a 400.

6.11.69

373484



y 7, caracterizado por que la diolefina es un dieno no conjugado escogido entre los dienos alifáticos no conjugados, los dienos monocíclicos no conjugados y los dienos alicíclicos que poseen un puente endocíclico.

5 102.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por que se copolimeriza una mezcla que comprende 50 a 99,5 % en moles de una alfa olefina y 0,5 a 50 % en moles de etileno.

10 112.- Procedimiento para la polimerización y copolimerización de olefinas.

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

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

Madrid,

13 NOV. 1969

P. A.

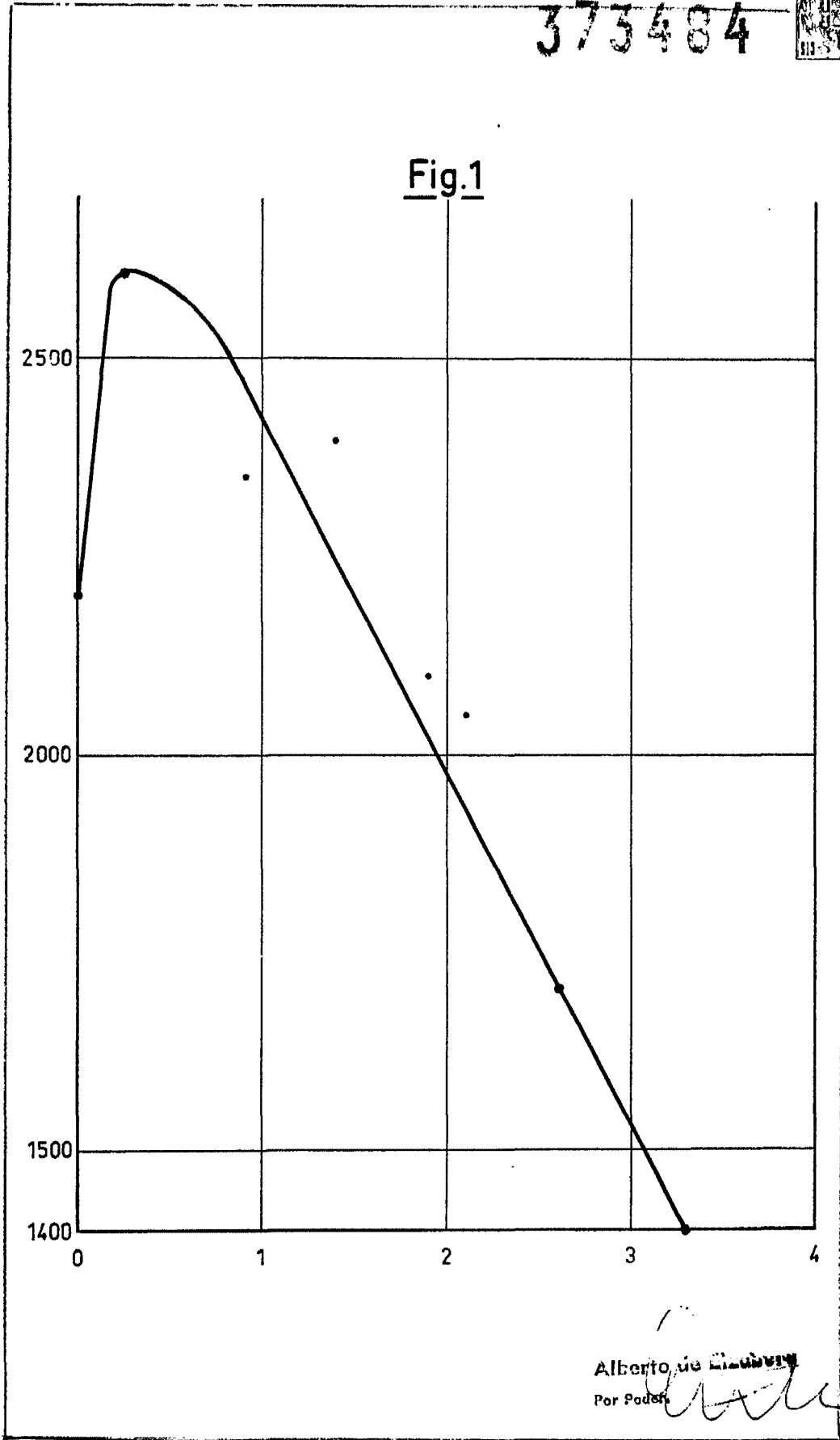
Alberto de Elzaburu
Por Poderes

13 NOV 1969

373484



Fig.1

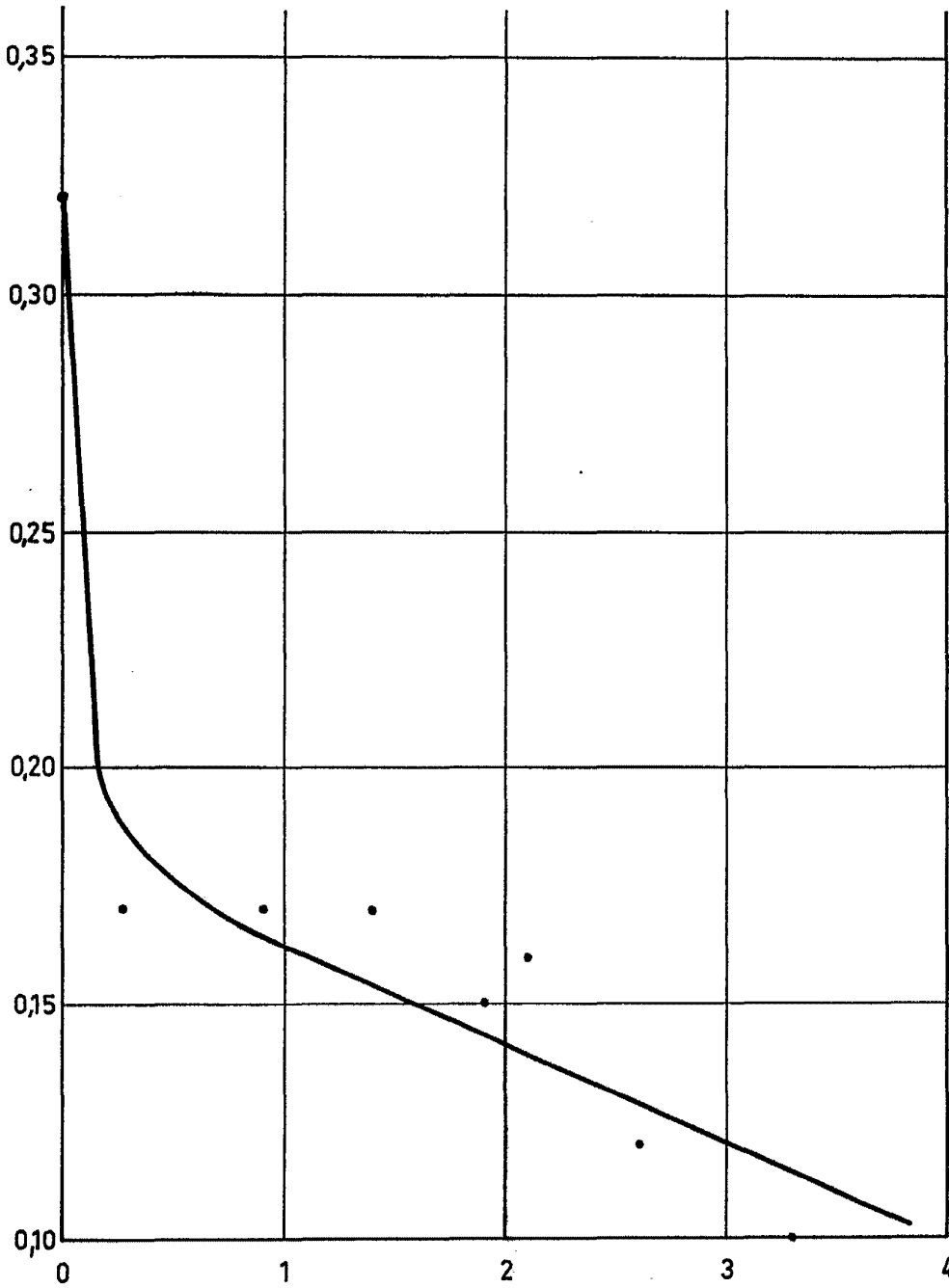


Alberto de ~~Alvarez~~
Por Poder



373484

Fig.2



All articles Elizabeth
for cover. *[Signature]*