

P.-43.558

374677

44151
K-26 (MIP)/MS



Memoria descriptiva

CONDICION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

entidad / de nacionalidad japonesa

con domicilio en 2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION O COPOLIMERI
ZACION DE OLEFINAS"

(Clase Internacional C08f)

22.1.70.



Este invento se refiere a un procedimiento me-
 jorado para polimerizar olefinas en la presencia de un ca-
 talizador, un componente del cual es un compuesto de me-
 tal de transición de un catalizador de tipo Ziegler quími-
 camente enlazado (que en lo que sigue será denominado so-
 portado) sobre partículas sólidas inorgánicas. De acuerdo
 con el procedimiento del invento, el rendimiento de polí-
 mero por unidad de peso de las partículas sólidas del ca-
 talizador es mejorado notablemente, haciendo posible de
 esta manera reducir la cantidad del soporte de partículas
 sólidas inorgánicas que queda en el polímero resultante y
 que es una causa del contenido de cenizas, aumentar la
 densidad aparente del polímero resultante, y también con-
 trolar con facilidad el índice de fusión del polímero.

Más particularmente, el invento se refiere a
 un procedimiento para polimerizar o copolimerizar olefinas
 en la presencia de un catalizador que comprende un compo-
 nente de metal de transición del catalizador de tipo Zie-
 gler químicamente enlazado y soportado sobre partículas
 sólidas inorgánicas, en que la polimerización o copolime-
 rización de olefinas se lleva a cabo en presencia de un
 catalizador que consiste en

a) un componente de metal de transición quími-
 camente enlazado y soportado sobre la superficie de partí-
 culas sólidas inorgánicas, obtenido tratando partículas
 sólidas de carbonato de magnesio con un dador de electro-
 nes seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxí-
 licos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres
 de alcohol de ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres de
 alcohol de ácidos carboxílicos aromáticos, éteres alifá-

30
 22.1.70.

27 Ene 1970

5 ticos, éteres cíclicos, cetonas alifáticas, cetonas aromá-
 ticas, aldehidos alifáticos, alcoholes alifáticos, alcoho-
 les aromáticos, amidas de ácidos alifáticos, nitrilos ali-
 fáticos, nitrilos aromáticos, aminas alifáticas, aminas
 10 aromáticas, fosfinas alifáticas y fosfinas aromáticas que
 son líquidas o gaseosas bajo las condiciones de tratamien-
 to, siendo la cantidad de dicho dador de electrones pre-
 feriblemente de al menos 0,01 milimoles por gramo de las
 partículas sólidas de carbonato de magnesio, y un compues-
 15 to de metal de transición que está seleccionado del grupo
 que consiste en compuestos halogenados de titanio y vana-
 dio, siendo la cantidad de dicho compuesto de metal de
 transición preferiblemente tal que la cantidad soportada
 de dicho compuesto sea de 0,1 a 3 milimoles por gramo de
 20 dichas partículas sólidas de carbonato de magnesio; y

(b) un compuesto organo-metálico seleccionado
 del grupo que consiste en compuesto de órgano-aluminio y
 alcohol-zinc, preferiblemente en una cantidad de 0,01 a
 50 milimoles por litro de un disolvente de polimeriza-
 25 ción.

Los catalizadores para la polimerización de
 olefinas que consisten en compuestos de metal de transi-
 ción y compuestos organo-metálicos tienden generalmente a
 aglomerarse debido a la reacción entre estos componentes
 25 de catalizador; como resultado de ello, solo la superfi-
 cie de la masa aglomerada actúa como catalizador y el com-
 puesto de metal de transición en el interior de la masa
 es consumido de modo inútil. Por lo tanto, se han efectua-
 do diversas propuestas para impedir la aglomeración de
 30 los componentes de catalizador soportándolos sobre sopor-

22.1.70.

27E 

tes, y para utilizar eficazmente los catalizadores.

5 Como una de tales propuestas, la memoria de patente USA número 3.166.542 describe la utilización de catalizadores de tipo Ziegler químicamente combinados con la superficie de un sólido inorgánico finamente dividido que tiene un diámetro medio de partículas menor de aproximadamente 0,1 micras, y recomienda especialmente la utilización de partículas sólidas de óxidos metálicos tales como óxido de titanio, sílice y alúmina.

10 La memoria de patente británica número 1.024.336 propone la utilización de hidroxiclорuro de un metal bivalente como tales partículas sólidas, y describe que se recomiendan especialmente magnesio, calcio, cadmio, zinc e hierro ferroso, y que el hidróxido de calcio es enteramente inactivo para la polimerización de propileno.

15 En las memorias de patente británicas números 841.822 y 851.111, los componentes de catalizador de metal de transición son simplemente depositados sobre la superficie de soportes sin ser combinados químicamente, y citan como ilustrativos carburo de silicio, fosfato de calcio, carbonato de magnesio, y carbonato de sodio.

20 La patente belga número 705.220 propone la utilización de compuestos oxigenados de metales bivalentes como soporte sólido. En esta propuesta, los componentes del catalizador están combinados químicamente sobre la superficie del soporte, y se ilustran sales de magnesio de ácidos inorgánicos y de ácidos orgánicos como soporte, sin hacer referencia al carbonato de magnesio.

25 En todas estas propuestas anteriores, el rendimiento de polímero por unidad de peso del soporte utilizado.
30
22.1.70.



zado es pequeño, aunque difiera dependiendo de factores
tales como los soportes sólidos utilizados y de si los
componentes del catalizador son simplemente depositados
sobre los soportes o están químicamente combinados con
ellos. (El término "rendimiento por unidad de peso del
5 soporte", si se expresa de modo exacto, significa el ren-
dimiento por unidad de peso del soporte y del componente
de metal de transición soportado sobre él, pero como la
cantidad del compuesto de metal de transición es despre-
10 ciablemente pequeña comparada con el peso del soporte, el
término "rendimiento de polímero por unidad de peso del
soporte" se utiliza en la presente memoria por razones de
conveniencia). Por lo tanto, se necesitan utilizar mayo-
res cantidades del soporte, y aumenta el contenido de ce-
15 nizas atribuible al soporte que queda en el polímero re-
sultante, proporcionando un efecto desfavorable para las
propiedades del polímero resultante. Es posible que los
artículos configurados hechos a partir del polímero adolez-
can de defectos de ojo de pez, opacificación, coloración
20 o interacción indeseable con los aditivos contenidos en
ellos (tales como estabilizadores, agentes de desprendi-
miento del molde, y agentes colorantes), y estos defectos
constituyen restricciones no despreciables para la utili-
zación del polímero. Por ejemplo, el hidroxiclорuro de
25 magnesio es difícil de preparar con elevada reproducibili-
dad. Cuando se utiliza en calidad de soporte, el cloro con-
tenido en él, si queda en el polímero, afecta desfavora-
blemente a sus propiedades físicas. Esto implica la nece-
sidad de eliminar el catalizador residual y el soporte
30 desde el polímero. Sin embargo, la eliminación no se puede

22.1.70.

27 EN 

efectuar con facilidad, dado que el hidroxocloruro de magnesio no es soluble en agua o en metanol.

Se ha encontrado ahora que un catalizador soportado sobre soporte que comprende un componente de catalizador de tipo Ziegler soportado sobre partículas sólidas inorgánicas en la presencia de un dador de electrones que es líquido o gaseoso bajo las condiciones de tratamiento, puede conducir a un aumento en el rendimiento de polímero por unidad de peso del soporte y eliminar los defectos causados por el soporte. El efecto del dador de electrones es especialmente notable cuando se utiliza carbonato de magnesio como soporte. Se ha encontrado que un dador de electrones no produce efecto apreciable cuando un compuesto halogenado de un metal de transición está soportado en su presencia sobre partículas sólidas inorgánicas tales como partículas sólidas de óxidos, por ejemplo, óxido de calcio, óxido de magnesio y sílice, sales de ácido inorgánicos, por ejemplo, sulfato de magnesio y sales de ácidos orgánicos, por ejemplo acetato de magnesio, que han sido consideradas hasta ahora eficaces como soportes para componentes de catalizador de tipo Ziegler. Se ha encontrado también que la presencia de un dador de electrones es eficaz con carbonato de magnesio, mientras que no lo es con carbonato de calcio.

Dado que el carbonato de magnesio básico aporta un resultado equivalente al del carbonato de magnesio, el término "carbonato de magnesio" incluye el carbonato de magnesio básico.

Cuando un compuesto halogenado de un metal de transición o una de sus sales complejas es simplemente de

30
22.1.70.

27 E



positado o adsorbido sobre carbonato de magnesio, la presencia de un dador de electrones no es eficaz de ninguna manera. Solamente cuando el compuesto halogenado de metal de transición está fijado químicamente o soportado sobre carbonato de magnesio por una reacción química, es cuando se observa el efecto del dador de electrones. Esto se puede atribuir a lo siguiente. Por ejemplo, cuando el carbonato de magnesio es hecho reaccionar con tetracloruro de titanio, el catalizador resultante tiene una actividad de polimerización excesivamente alta si la proporción molar de cloro a titanio sobre el soporte es superior a 4, preferiblemente de 5 o mayor. La actividad del catalizador es muy baja, sin embargo, si la proporción molar de cloro a titanio sobre el soporte es inferior a 4. Sin embargo, se desconoce completamente por qué la presencia de un dador de electrones muestra ser eficaz solo cuando se utiliza carbonato de magnesio como soporte, y cuando un compuesto de metal de transición está fijado químicamente sobre el soporte.

Correspondientemente, un objeto del presente invento consiste en crear un procedimiento para producir poliolefinas utilizando componentes de catalizador de tipo Ziegler soportados sobre partículas sólidas de carbonato de magnesio, con lo cual el rendimiento de polímero por unidad de peso del componente de catalizador soportado sobre el soporte es mejorado notablemente, y se puede reducir el contenido de cenizas del polímero atribuible al soporte presente en el polímero.

Muchos otros objetos y ventajas del presente invento resultarán más evidentes a partir de la descripción

22.1.70.

ción que sigue.

El carbonato de magnesio empleado en el invento como soporte de catalizador está disponible comercialmente. Se puede obtener también calentando carbonato de magnesio que contiene agua de cristalización a 100 hasta 350°C, o calentándolo a presión reducida. El carbonato de magnesio básico puede ser utilizado similarmente. El diámetro medio de las partículas sólidas de carbonato de magnesio utilizado en el invento oscila entre aproximadamente 0,05 y 70 micras, por ejemplo. Es recomendable la utilización de partículas sólidas de carbonato de magnesio, del cual 80% en peso consiste en partículas que tienen un diámetro medio mayor de 0,1 micras pero que no pasa de 30 micras, y preferiblemente es de 0,5-20 micras.

Para soportar el compuesto halogenado de metal de transición sobre carbonato de magnesio, se pueden utilizar diversos procedimientos convencionales que dan lugar a un contacto íntimo entre el carbonato de magnesio o también el compuesto halogenado de metal de transición y un dador de electrones que es líquido o gaseoso bajo las condiciones de tratamiento. Por ejemplo, el carbonato de magnesio es tratado previamente con un dador de electrones, y después es tratado con un compuesto halogenado de metal de transición. O bien partículas sólidas de carbonato de magnesio son tratadas en presencia de un dador de electrones y un compuesto halogenado de metal de transición. Esto se puede lograr haciendo reaccionar una mezcla del dador de electrones y del compuesto halogenado de metal de transición con carbonato de magnesio, o haciendo reaccionar el carbonato de magnesio, el compuesto halo-

30
22.1.70.



genado de metal de transición y el dador de electrones. Se utiliza de modo más preferible un procedimiento que comprende tratar previamente magnesio con un dador de electrones, y después tratar este soporte con un compuesto halogenado de metal de transición. Adicionalmente, el tratamiento del soporte previamente tratado con el compuesto de metal de transición se efectúa en la ausencia de disolvente líquido orgánico.

10 Para tratar carbonato de magnesio con un dador de electrones, se puede utilizar cualquier procedimiento que lleve a cabo un contacto íntimo de carbonato de magnesio con el dador de electrones que es líquido o gaseoso bajo las condiciones de tratamiento. Por ejemplo, dadores de electrones que son gaseosos o líquidos bajo las condiciones de tratamiento son puestos en contacto directamente con partículas sólidas de carbonato de magnesio o con dichas partículas sólidas suspendidas en un medio líquido orgánico inerte con relación al catalizador de Ziegler, tal como hexano, benceno y queroseno. Dadores de electrones que son sólidos bajo las condiciones de tratamiento pueden ser puestos en contacto con partículas sólidas de carbonato de magnesio después de haber sido disueltos en un medio líquido orgánico inerte con relación al catalizador de tipo Ziegler. La temperatura de tratamiento es inferior a la temperatura de descomposición por calor de las partículas sólidas de carbonato de magnesio, y oscila usualmente entre la temperatura ambiente y 300°C aproximadamente. El tiempo de tratamiento puede ser tal que asegure un contacto suficiente entre el dador de electrones y las partículas sólidas de carbonato de magnesio,

30
22.1.70.



y no se impone ninguna restricción particular a este respecto. Usualmente, es superior a 5 minutos, aunque varía dependiendo de los medios de contacto y de los dadores de electrones utilizados. Se puede realizar un largo tiempo de contacto, aunque es innecesario. Por ejemplo, el tiempo de tratamiento es desde 5 minutos hasta 5 horas.

5

Con un aumento de la cantidad del dador de electrones por unidad de peso del soporte, tienden a aumentar la densidad aparente, el índice de fusión y el rendimiento por unidad de peso del componente de catalizador soportado sobre el soporte, y del polímero resultante. Por otra parte, el rendimiento de polímero por unidad de peso de vanadio o titanio tiende a disminuir después que se ha elevado primeramente. Por lo tanto, es deseable controlar la cantidad del dador de electrones utilizado en el presente invento para preparar el componente de catalizador soportado sobre el soporte del presente invento. El control deberá efectuarse tomando en consideración los factores precedentes y otros. Preferiblemente, la cantidad del dador de electrones es de 0,01 milimoles o más por gramo de carbonato de magnesio. Dentro de este margen, existe un efecto apreciable de la presencia del dador de electrones, y se encuentran en aumento los rendimientos de polímero por unidad de peso del componente de catalizador soportado sobre el soporte y por unidad de peso de titanio o de vanadio. Cantidades por debajo de 0,05 milimoles causan una disminución de la densidad aparente y del índice de fusión del polímero. Si la cantidad es menor de 0,01 milimoles, hay una tendencia a que el índice de fusión del polímero obtenido sea demasiado bajo. De modo es-

10

15

20

25

30
22.1.70.



pecialmente preferible, por lo tanto, el dador de elec-
trones deberá utilizarse en una cantidad por encima de
0,1 milimoles. Cantidades por encima de 5 milimoles tienden
a provocar un notable aumento del rendimiento de polímero
5 por unidad de peso del componente de catalizador soporta-
do sobre el soporte, pero una disminución del rendimiento
de polímero por unidad de peso de titanio o vanadio. Por
lo tanto, es preferible que la cantidad del dador de elec-
trones no pase de 5 milimoles. Los mejores resultados con
10 respecto a la densidad aparente y al índice de fusión del
polímero resultante y los rendimientos del polímero por
unidad de peso del componente de catalizador soportado so-
bre el soporte y por unidad de peso de titanio o de vana-
dio, se obtienen cuando se utilizan 0,1 a 5 milimoles,
15 por gramo de carbonato de magnesio, de un dador de elec-
trones.

Las partículas de carbonato de magnesio pre-
viamente tratadas con el dador de electrones son calenta-
das después juntamente con el compuesto halogenado de me-
20 tal de transición que es líquido bajo las condiciones de
tratamiento, o las partículas sólidas de carbonato de mag-
nesio son calentadas con el compuesto halogenado de metal
de transición previamente tratado, soportando de esta ma-
nera el compuesto halogenado de metal de transición sobre
25 la superficie de las partículas sólidas de carbonato de
magnesio. De acuerdo con el procedimiento del presente in-
vento, la polimerización de olefinas se lleva a cabo uti-
lizando un catalizador que consiste en dicho componente
de catalizador con un compuesto halogenado de metal de
30 transición soportado y otro componente seleccionado del

22.1.70.

374677



grupo que consiste en compuestos de organo-aluminio y de alcohol-zinc.

5 La operación de soporte del compuesto halogenado de metal de transición se puede efectuar de la misma manera que en las propuestas convencionales. Por ejemplo, las partículas sólidas de carbonato de magnesio previamente tratadas son calentadas juntamente con un compuesto halogenado de metal de transición que es líquido bajo las condiciones de tratamiento. Generalmente, es aconsejable efectuar el calentamiento durante desde 10 minutos hasta 5 horas desde la temperatura ambiente a 300°C, preferiblemente de 30 a 200°C, más preferiblemente de 40 a 150°C. Desde luego, este tratamiento deberá llevarse a cabo en una atmósfera gaseosa inerte exenta de oxígeno y de agua.

10 Después de este tratamiento, el compuesto halogenado de metal de transición que no ha reaccionado es eliminado por filtración o por decantación, seguido preferiblemente por lavado con una carga de nueva aportación de compuesto halogenado de metal de transición. Subsiguientemente, el lavado con un disolvente inerte apropiado tal como hexano, heptano y queroseno se efectúa para eliminar el compuesto halogenado de metal de transición libre no soportado sobre el halogenuro metálico en la mayor cantidad posible. Cuando el compuesto halogenado de metal de transición resultante soportado sobre carbonato de magnesio se utiliza como componente del catalizador a emplear en el presente invento, es utilizado en forma de una suspensión en un disolvente inerte o de un polvo sólido obtenido volatilizándolo el líquido de lavado con una corriente gaseosa inerte anhidra o bajo presión reducida.

20

25

30

22.1.70.

27 ENERO 1970



La cantidad del compuesto halogenado de metal de transición a soportar sobre las partículas sólidas previamente tratadas de carbonato de magnesio puede variar dentro del margen de 0,1 milimoles a 3 milimoles por gramo del carbonato de magnesio.

El procedimiento precedente puede ser practicado de modo similar si una mezcla de un dador de electrones y un compuesto halogenado de metal de transición es hecha reaccionar con las partículas sólidas, de carbonato de magnesio, y si una mezcla del dador de electrones, compuesto halogenado de metal de transición y las partículas sólidas de carbonato de magnesio es hecha reaccionar al mismo tiempo. Si el dador de electrones es un compuesto que tiene al menos un compuesto hidroxilo libre, por ejemplo un alcohol o un ácido carboxílico, es preferible tratar partículas sólidas de carbonato de magnesio en primer lugar con el dador de electrones y después con un compuesto halogenado de metal de transición.

El dador de electrones utilizado en el invento es líquido o gaseoso bajo las condiciones de tratamiento (incluyendo los casos en que es capaz de resultar líquido o gaseoso bajo las condiciones de tratamiento), y está seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres de alcohol de ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres de alcohol de ácidos carboxílicos aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos, cetonas alifáticas, cetonas aromáticas, aldehidos alifáticos, alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, amidas de ácidos alifáticos, nitrilos alifáticos, nitrilos aromáticos, aminas alifáticas, aminas aromáticas,

30
22.1.70.

fosinas alifáticas y fosinas aromáticas. Dadores de elec-
trones preferidos a utilizar en el presente invento están
seleccionados del grupo que consiste en ácidos carboxíli-
cos alifáticos que tienen 1 a 12 átomos de carbono, áci-
5 dos carboxílicos aromáticos que tienen 7 a 12 átomos de
carbono, ésteres entre ácidos carboxílicos alifáticos que
tienen 1 a 12 átomos de carbono y alcoholes alifáticos sa-
turados o insaturados que tienen 1 a 12 átomos de carbono,
10 ésteres entre ácidos carboxílicos aromáticos que tienen
7 a 12 átomos de carbono y alcoholes alifáticos que tienen
1 a 12 átomos de carbono, éteres alifáticos que tienen 2
a 12 átomos de carbono, éteres cíclicos que tienen 3 a 4
átomos de carbono, cetonas alifáticas que tienen 3 a 13
15 átomos de carbono, aldehidos alifáticos que tienen 1 a 12
átomos de carbono, alcoholes alifáticos que tienen 1 a 12
átomos de carbono, amidas de ácidos alifáticos que tienen
1 a 12 átomos de carbono, nitrilos alifáticos que tienen
2 a 12 átomos de carbono, nitrilos aromáticos que tienen
20 7 a 12 átomos de carbono, aminas alifáticas que tienen 1
a 12 átomos de carbono, aminas aromáticas que tienen 6 a
10 átomos de carbono, fosfinas alifáticas que tienen 3 a
18 átomos de carbono y fosfinas aromáticas que tienen 6 a
21 átomos de carbono. Los alcoholes, ácidos carboxílicos
y ésteres son dadores de electrones particularmente prefe-
25 ridos. Ejemplos específicos de estos dadores de electrones
son ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido acéti-
co, ácido propiónico, ácido valérico y ácido acrílico;
ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico
y ácido ftálico; ésteres de ácidos carboxílicos alifáti-
cos tales como formiato de metilo, formiato de dodecilo,
30
22.1.70.



acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo, lactato de octilo, laurato de etilo y laurato de octilo; ésteres de ácidos carboxílicos aromá-
5 ticos tales como benzoato de metilo; benzoato de etilo, para-oxibenzoato de octilo y ftalato de dioctilo; éteres alifáticos tales como éter etílico, éter butílico, éter hexílico, éter alilbutílico, éter isopropílico y éter metilundecílico; éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano, dioxano y trioxano; aminas alifáticas tales como me-
10 tilamina, dietilamina, tributilamina, octilamina, alilamina, y dodecilamina; aminas aromáticas tales como piridina, anilina y naftilamina; cetonas alifáticas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, etilbutilcetona y dihexilcetona; cetonas aromáticas tales como acetofenona; aldehidos alifáticos tales como propionaldehído
15 e isobutilaldehído; alcoholes alifáticos tales como metanol, etanol, isopropanol, hexanol, 2-etil-hexanol, octanol y dodecanol; alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico y alcohol metilbencílico; nitrilos alifáticos
20 tales como acetonitrilo, valeronitrilo y acrilonitrilo; nitrilos aromáticos tales como benzonitrilo y ftalonitrilo; amidas de ácidos alifáticos tales como acetamida; y fosfinas tales como trimetil fosfina, trietil fosfina y tri-fenil fosfina.

25 Los compuestos halogenados de metal de transición y los compuestos de órgano-aluminio y de organo-zinc utilizados como componentes de catalizador en el invento son bien conocidos como componentes de catalizadores del tipo Ziegler.

30
22.1.70.

En el presente invento, se utilizan compues-



tos halogenados de titanio o vanadio que son líquidos bajo las condiciones de tratamiento. Ejemplos específicos de estos compuestos halogenados son compuestos halogenados de titanio tetravalente, tales como tetracloruro de titanio, etoxi-tricloruro de titanio, dietoxidicloruro de titanio y dibutoxidicloruro de titanio, compuestos halogenados de vanadio tetravalente, tales como tetracloruro de vanadio, y compuestos halogenados de vanadio pentavalente, tales como oxitricloruro de vanadio, prefiriéndose especialmente compuestos de titanio tetravalente, sobre todo tetracloruro de titanio.

Los compuestos órgano-metálicos que exhiben actividad en la polimerización de olefinas cuando se utilizan en combinación con los compuestos halogenados de metal de transición soportados sobre carbonato de magnesio están expresados por las fórmulas generales R_3Al , R_2AlX , $RAlX_2$, R_2AlOR , $RAl(OR)X$ y $R_3Al_2X_3$ (en que R es un grupo alcoholo o arilo, y X es un átomo de halógeno) y compuestos de órgano-zinc expresados por la fórmula general R_2Zn (en que R es un grupo alcoholo).

Ejemplos específicos de los compuestos organo-metálicos preferidos son trietil aluminio, tripropil aluminio, tributil aluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dietilaluminio, etóxido de dietilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, etoxicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dietil zinc y dibutil zinc.

La concentración del compuesto halogenado de metal de transición soportado utilizado en la polimerización de olefinas en el invento se encuentra preferiblemente dentro del margen de 0,005 a 10 g por litro de disol-

30
22.1.70.

27 ENE



vente, y la concentración del compuesto órgano-metálico es preferiblemente de 0,01 a 50 milimoles.

5 Incidentalmente, una combinación del compuesto de organo-aluminio o de alcohol-zinc con carbonato de magnesio previamente tratado o no tratado previamente, y una combinación del compuesto halogenado de metal de transición con carbonato de magnesio previamente tratado o no tratado previamente, no exhiben ninguna actividad de polimerización apreciable frente a las olefinas.

10 La reacción de polimerización de olefinas utilizando el catalizador del invento se lleva a cabo de la misma manera que en las reacciones de polimerización conocidas utilizando el catalizador ordinario de tipo Ziegler.

15 Estas operaciones necesitan ser llevadas a cabo en un estado sustancialmente exento de oxígeno y de agua. Se utiliza un disolvente inerte apropiado tal como hexano, heptano y queroseno. El catalizador del invento es introducido en el disolvente, y se alimenta en él una
20 olefina para efectuar su polimerización. La temperatura de polimerización es de 20 a 200°C, preferiblemente de 60 a 180°C, y la polimerización se lleva a cabo preferiblemente bajo presión elevada. La presión oscila entre la presión atmosférica y 60 kg/cm², especialmente entre 2 y
25 60 kg/cm². En la polimerización de la olefina con el sistema de catalizador del invento, el peso molecular del polímero puede ser controlado en cierto grado haciendo variar las condiciones de polimerización, tales como la temperatura de polimerización y la proporción molar entre
30 los componentes del catalizador. La adición de hidrógeno

22.1.70.



al sistema de polimerización es eficaz para controlar el peso molecular.

5 El procedimiento del presente invento es aplicable a todas las olefinas que pueden ser polimerizadas con catalizadores ordinarios de tipo Ziegler, pero preferiblemente para la polimerización de propileno y etileno y para la copolimerización de etileno con propileno, de etileno con 1-buteno, y de propileno con 1-buteno.

10 Las ventajas del catalizador de acuerdo con el presente invento consisten en que proporciona un rendimiento mucho mayor de poliolefina por unidad de peso del metal de transición que en el caso de utilizar un sistema de catalizador no soportado sobre el soporte utilizado en el invento y proporciona también un polímero que tiene
15 una densidad aparente muchísimo mayor. Por esta razón, el rendimiento de polímero por unidad de volumen de disolvente utilizado aumenta y la descarga y transporte del polímero se hacen más fáciles. Además, cuando se compara con la utilización de un componente de catalizador que consiste
20 en un compuesto halogenado de metal de transición soportado sobre partículas sólidas inorgánicas en la ausencia de un dador de electrones, el catalizador del presente invento proporciona un mayor rendimiento de polímero por unidad de peso del soporte y proporciona un polímero
25 que tiene una densidad aparente y un índice de fusión muchísimo mayores. Dado que, por lo tanto, el polímero resultante contiene el compuesto halogenado de metal de transición y el soporte en cantidades muy pequeñas, los artículos configurados obtenidos a partir del polímero apenas cambian en cuanto a la calidad sin inactivar o eli

30
22.1.70.

374677



minar particularmente estos materiales. Así, las poliolefinas obtenidas de acuerdo con el procedimiento del invento están disponibles para aplicaciones normales con resultados satisfactorios.

5 Los siguientes ejemplos muestran las realiza-
ciones del presente invento.

Ejemplo 1.

Carbonato de magnesio anhidro que tenía un
diámetro medio de partículas de 10 μ y un área superfi-
10 cial específica de 33 m²/g fue secado durante una hora a
150°C. 10 g del carbonato de magnesio seco fueron suspen-
didos en 50 cm³ de hexano refinado. Con la adición de 5 mi-
límole de n-octanol, la mezcla fue agitada durante 30 mi-
nutos a 50°C, y después se eliminó hexano en vacío. Se
15 añadieron 150 cm³ de tetracloruro de titanio, y todo el
sistema fue calentado a 130°C, bajo agitación, y fue man-
tenido a esta temperatura durante 40 minutos. Mientras
que el sistema todavía estaba caliente después del final
de la reacción, la porción sólida fue separada por filtra-
20 ción y fue lavada con hexano refinado hasta que no se de-
tectó cloro en el filtrado. La porción sólida separada
fue secada y analizada. Como resultado de ello, se encon-
tró que estaba soportado un compuesto de cloro y titanio
equivalente a 16 mg de titanio y 126 mg de cloro por gra-
25 mo del soporte. Esto significa que la proporción molar de
cloro a titanio (Cl/Ti) en el soporte era de 11. El com-
puesto de titanio y cloro resultante soportado sobre car-
bonato de magnesio fue citado como componente de cataliza-
dor (A).

30
22.1.70.

Un autoclave de 2 litros fue cargado con 1 li



tro de queroseno refinado, y después de purgar el auto-
clave con nitrógeno, se añadieron 3 milimoles de trietila
luminio y 150 mg del componente de catalizador antedicho
(a). Todo el sistema fue calentado a una temperatura de
5 90°C. Se introdujeron 3,5 kg/cm² de hidrógeno, y se añadió de modo continuo etileno de manera que la presión total del sistema de reacción llegó a 7 kg/cm². La polimerización de etileno se lleva a cabo durante 2 horas. Al final de la polimerización, el disolvente fue separado, y
10 sin inactivar el catalizador con metanol, el producto fue secado inmediatamente. Se obtuvieron 270 g de polietileno blanco que tenía una densidad aparente de 0,31 y un índice de fusión de 7.

Ejemplos comparativos 1 a 5.

15 El componente de catalizador (B) fue preparado de la misma manera que en la preparación del componente de catalizador (A) del ejemplo 1, utilizando el mismo carbonato de magnesio que se utilizó en el Ejemplo 1 pero no utilizando n-octanol. En el componente de catalizador
20 (B) resultante, estaba soportado un compuesto de titanio-cloro equivalente a 6 mg de titanio y 97 mg de cloro por gramo de soporte.

Se polimerizó etileno bajo las mismas condiciones empleadas en el Ejemplo 1 utilizando 150 mg del componente de catalizador (B) y 3 milimoles de trietilaluminio (ejemplo comparativo 1).
25

Se polimerizó etileno utilizando 150 mg de componente de catalizador (B), 0,075 milimoles (equivalentes a 0,5 milimoles por gramo del componente de catalizador (B)) de n-octanol, y 3 milimoles de trietilaluminio
30

22.1.70.



(Ejemplo comparativo 2).

5 Se polimerizó etileno utilizando tetracloruro de titanio y trietilaluminio en la misma proporción molar Cl/Ti que en el Ejemplo 1 pero no utilizando carbonato de magnesio como soporte (Ejemplo comparativo 3).

Se polimerizó etileno utilizando tetracloruro de titanio y trietil-aluminio en la presencia del soporte, no estando soportado el catalizador sobre el soporte de modo previo (Ejemplo comparativo 4).

10 Se polimerizó etileno utilizando tetracloruro de titanio y trietil aluminio en la simple presencia del soporte y de n-octanol en las mismas cantidades que se emplearon en el Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo 5).

15 Los resultados obtenidos en estos ejemplos comparativos están mostrados en la Tabla I juntamente con los del ejemplo 1.

22.1470.

Tabla 1

		Polietileno				
	Rendimien to (g)	Rendimiento por gramo del soporte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (g)	Densidad aparente (g/cm ³)	Indice de fusión	
Ejemplo 1	270	1800	113	0,31	7,0	
Ejemplo comparativo 1	107	310	118	0,24	0,40	
Ejemplo comparativo 2	1	-	-	-	-	
Ejemplo comparativo 3	14	-	6	-	-	
Ejemplo comparativo 4	14	-	6	-	-	
Ejemplo comparativo 5	7	-	3	-	-	

27 ENE 1970



374677



Ejemplos 2 hasta 13 y ejemplo comparativo 6.

5 El componente de catalizador soportado sobre el soporte fue preparado de la misma manera que en el Ejemplo 1 utilizando diversas cantidades de n-octanol y tetracloruro de titanio, que se muestran en la Tabla 2. El etileno fue polimerizado de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se hizo variar la cantidad del componente de catalizador soportado sobre el soporte. Los resultados están dados en la Tabla 2.

10 En el ejemplo comparativo 6, la cantidad de n-octanol como dador de electrones era extremadamente pequeña.

374677

Tabla 2

	Cantidad de n-octanol utilizado por g de MgCO ₃ (milimoles)	Cantidad de TiCl ₄ utilizado por g de MgCO ₃ (cm ³)	Cantidades de Ti y Cl soportados por g del soporte		Cantidad de soporte utilizado y del componente de catalizador soportado sobre él (mg)	Polietileno			Indice de fusión	
			Ti (mg)	Cl (mg)		Rendimiento por gramo del soporte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (mg)	Densidad aparente		
Testigo	0	15	6	97	150	107	710	118	0,24	0,40
Ejemplo Comparativo 6	0,001	15	7	93	150	110	730	103	0,24	0,38
Ejemplo 2	0,01	15	8	108	150	152	1010	126	0,26	1,9
Ejemplo 3	0,05	15	9	111	150	166	1110	123	0,30	2,8
Ejemplo 4	0,1	15	12	121	150	248	1650	138	0,31	6,3
Ejemplo 5	1	15	20	134	150	314	2090	105	0,30	9,3
Ejemplo 6	5	15	26	160	150	394	2630	101	0,31	12,5
Ejemplo 7	6	15	35	173	100	276	2760	79	0,31	8,8
Ejemplo 8	8	20	52	279	100	326	3260	63	0,30	7,4
Ejemplo 9	10	20	83	320	70	245	3500	42	0,31	6,8
Ejemplo 10	20	30	93	364	50	237	4740	51	0,33	9,1
Ejemplo 11	50	30	95	367	50	242	4840	51	0,31	9,5
Ejemplo 12	80	50	98	373	50	226	4520	46	0,30	9,3
Ejemplo 13	100	60	95	366	50	231	4620	49	0,30	9,5

374677

374677

Tabla 2

	Cantidad de n-octanol utilizado por g de MgCO ₃ (milimoles)	Cantidad de TiCl ₄ utilizado por g de MgCO ₃ (cm ³)	Cantidades de Ti y Cl soportados por g del soporte	
			Ti (mg)	Cl (mg)
Testigo	0	15	6	97
Ejemplo Comparativo 6	0,001	15	7	99
Ejemplo 2	0,01	15	8	108
Ejemplo 3	0,05	15	9	111
Ejemplo 4	0,1	15	12	121
Ejemplo 5	1	15	20	134
Ejemplo 6	5	15	26	160
Ejemplo 7	6	15	35	173
Ejemplo 8	8	20	52	279
Ejemplo 9	10	20	83	320
Ejemplo 10	20	30	93	364
Ejemplo 11	50	30	95	367
Ejemplo 12	80	50	98	373
Ejemplo 13	100	60	95	366

374677

27 ENE



i te	Cantidad de soporte utilizado y del componente de catalizador soportado sobre él (mg)	Polietileno				
		Rendimiento (g)	Rendimiento por gramo del soporte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (mg)	Densidad aparente	Indice de fusión
	150	107	710	118	0,24	0,40
	150	110	730	103	0,24	0,38
	150	152	1010	126	0,26	1,9
	150	166	1110	123	0,30	2,8
	150	248	1650	138	0,31	6,3
	150	314	2090	105	0,30	9,3
	150	394	2630	101	0,31	12,5
	100	276	2760	79	0,31	8,8
	100	326	3260	63	0,30	7,4
	70	245	3500	42	0,31	6,8
	50	237	4740	51	0,33	9,1
	50	242	4840	51	0,31	9,5
	50	226	4520	46	0,30	9,3
	50	231	4620	49	0,30	9,5

374677

27 ENE



Ejemplos 14 a 25 y ejemplo comparativo 7.

Carbonato de magnesio anhidro que tenía un diámetro medio de partículas de 15 micras y un área superficial específica de $37 \text{ m}^2/\text{g}$ fue secado durante una hora a 150°C . El carbonato de magnesio seco fue suspendido en hexano refinado en una cantidad de 5 cm^3 por g del carbonato de magnesio, seguido por adición de acetato de butilo en la cantidad indicada en la tabla 3. La mezcla fue agitada durante 30 minutos a 50°C . Se eliminó hexano en vacío, y se añadió tetracloruro de titanio en la cantidad indicada en la Tabla 3. Todo el sistema fue agitado durante una hora a 110°C , y la porción sólida fue separada después por filtración al mismo tiempo que se mantenía moderadamente caliente el sistema. La porción sólida separada fue lavada con hexano refinado de modo repetido hasta que no había cantidad apreciable de tetracloruro de titanio en el filtrado. El subsiguiente secado de la porción sólida con un radiador de infrarrojos proporcionó un componente de catalizador soportado sobre el soporte.

Un autoclave de 2 litros fue cargado con un litro de queroseno refinado, y después de purgar el autoclave de modo suficiente con nitrógeno, se añadieron 3 milimoles de triisobutil aluminio y el componente de catalizador soportado sobre el soporte en la cantidad indicada en la Tabla 3 siguiente. Todo el sistema fue calentado a 90°C . Se introdujeron $3,5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ de hidrógeno y se alimentó continuamente etileno de modo que la presión total llegó a $7 \text{ kg}/\text{cm}^2$. La polimerización de etileno se llevó a cabo durante 2 horas. Después del final de la polimerización, la porción sólida fue separada y fue secada sin des

30
22.1.70.

27 ENE 1970



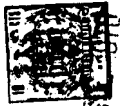
componer el catalizador, por ejemplo con metanol.

El ejemplo comparativo 7 se condujo utilizando una cantidad extremadamente pequeña de acetato de butilo como dador de electrones.

22.1.70.

- 26 -

374677



27

Tabla 2

	Cantidad de acetato de butilo utilizado por g de MgCO ₃ (milimoles)	Cantidad de TiCl ₄ utilizada por g de MgCO ₃ (cm ³)	Cantidad de Ti y Cl soportada por g del soporte		Cantidad del soporte utilizado y del componente de catalizador sobre el (mg)	Polietileno			Indice de fusión	
			Ti (mg)	Cl (mg)		Rendimiento del soporte (g)	Rendimiento por mg de soporte (g)	Densidad aparente		
Ejemplo comparativo 7	0,001	15	7	90	150	108	720	103	0,24	0,44
Ejemplo 14	0,01	15	8	110	150	150	1000	125	0,26	1,3
Ejemplo 15	0,05	15	8	102	150	164	1090	136	0,29	2,7
Ejemplo 16	0,1	15	13	121	150	261	1740	134	0,29	6,5
Ejemplo 17	0,5	15	15	136	150	288	1920	128	0,30	6,4
Ejemplo 18	1	15	21	131	150	318	2120	101	0,31	12,3
Ejemplo 19	5	15	30	170	100	299	2990	100	0,32	8,4
Ejemplo 20	6	15	64	295	100	362	3620	57	0,30	10,5
Ejemplo 21	8	20	88	328	50	200	4000	45	0,31	8,6
Ejemplo 22	10	20	110	376	50	247	4920	45	0,31	9,2
Ejemplo 23	20	20	125	433	50	251	5020	40	0,30	9,3
Ejemplo 24	30	20	135	466	50	233	4660	35	0,31	8,9
Ejemplo 25	40	30	130	462	50	238	4760	37	0,31	9,0

374677

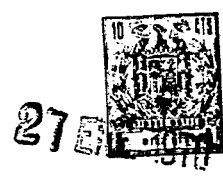
374677

Tabla 3

	Cantidad de acetato de butilo utilizado por g de MgCO ₃ (milimoles)	Cantidad de TiCl ₄ utilizada por g de MgCO ₃ (cm ³)	Cantidad de Ti y Cl soportada por g del soporte		Cantidad del soporte utilizado y del componente de catalizador sobre él (mg)
			Ti (mg)	Cl (mg)	
Ejemplo comparativo 7	0,001	15	7	90	150
Ejemplo 14	0,01	15	8	110	150
Ejemplo 15	0,05	15	8	102	150
Ejemplo 16	0,1	15	13	121	150
Ejemplo 17	0,5	15	15	136	150
Ejemplo 18	1	15	21	151	150
Ejemplo 19	5	15	30	170	100
Ejemplo 20	6	15	64	295	100
Ejemplo 21	8	20	88	328	50
Ejemplo 22	10	20	110	376	50
Ejemplo 23	20	20	125	433	50
Ejemplo 24	30	20	135	466	50
Ejemplo 25	40	30	130	462	50

374677

22.1.70.



Cantidad del soporte utilizado y del componente de talizador sobre él (mg)	Polietileno				
	Rendimiento (g)	Rendimiento por g del soporte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (g)	Densidad aparente	Indice de fusión
150	108	720	103	0,24	0,44
150	150	1000	125	0,26	1,3
150	164	1090	136	0,29	2,7
150	261	1740	134	0,29	6,5
150	288	1920	128	0,30	6,4
150	318	2120	101	0,31	12,3
100	299	2990	100	0,32	8,4
100	362	3620	57	0,30	10,5
50	200	4000	45	0,31	8,6
50	247	4920	45	0,31	9,2
50	251	5020	40	0,30	9,3
50	233	4660	35	0,31	8,9
50	238	4760	37	0,31	9,0

374677

27 EN



Ejemplo comparativo 8.

5 150 mg del componente de catalizador (B) pre-
parado en el Ejemplo comparativo 1 por reacción de tetra-
cloruro de titanio y carbonato de magnesio no tratado pre-
viamente con un dador de electrones fueron colocados en
un litro de queroseno purgado con nitrógeno, y después se
añadieron 0,15 milimoles de acetato de butilo de modo que
la cantidad de acetato de butilo era la misma que la can-
tidad de acetato de butilo utilizada en el Ejemplo 18. Se
añadieron 3 milimoles de trietilaluminio, y el sistema
10 fue calentado a 90°C. Se introdujeron 3,5 kg/cm². de hi-
drógeno, y se alimentó continuamente etileno de modo que
la presión total llegó a 7 kg/cm². La polimerización de
etileno se condujo durante dos horas. Se obtuvieron 60 g
15 de polietileno que tenía un índice de fusión de 0,40.

Ejemplos 26 y 27.

Se preparó un componente de catalizador sopor-
tado sobre el soporte bajo las mismas condiciones que en
el Ejemplo 18, excepto que se hicieron variar las tempera-
20 turas y los tiempos utilizados para soportar tetracloruro
de titanio sobre carbonato de magnesio previamente trata-
do con acetato de butilo. Se polimerizó etileno bajo las
mismas condiciones que en el Ejemplo 1 utilizando 150 mg
del componente de catalizador soportado sobre el soporte
25 y 3 milimoles de trietilaluminio.

374677

22.1.70.

Tabla 4

	Reacción de so- portado sobre el soporte		Cantidad de Ti y Cl soportados por g de MgCO ₃			Poliétileno					
			Tempera- tura °C	Tiempo (horas)	Ti (mg)	Cl (mg)	Cl/Ti	Rendi- miento (g)	Rendimiento por g del soporte (g)	Rendimien- to por mg de Ti sopor- tado (g)	Indice de fu- sión
Ejemplo 26	30	3	18	59	4,4	187	1250	44	5,8		
Ejemplo 27	40	3	21	155	10,0	309	2060	98	8,9		

374677





Ejemplos 28 a 75.

Los componentes de catalizador soportados sobre el soporte fueron preparados de la misma manera que en el Ejemplo 1 utilizando diversos dadores de electrones en lugar de n-octanol del Ejemplo 1. Se polimerizó etileno utilizando los componentes de catalizador obtenidos. Los resultados están mostrados en la tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	Cantidad de dador de electrones por g de $MgCO_3$ (milimoles)	Cantidad de Ti soportado por g del soporte (mg)	Polietileno			Indice de fusión
			Rendimiento (g)	Rendimiento por g del soporte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (g)	
28	(Eteres) Dimetil éter (1)	21	251	1610	80	13,1
29	Hexil éter (2)	19	273	1820	96	8,6
30	Metil undecil éter (1)	24	277	1840	77	8,5
31	Tetrahidrofurano (2)	21	288	1920	91	8,3
32	Dioxano (2)	19	260	1730	91	9,8
33	Trioxano (1,5) (cetonas)	18	259	1730	96	9,5
34	Acetona (1)	24	288	1920	80	9,8
35	Etil-butiril-cetona (0,5)	18	271	1810	101	8,8
36	n-butiril-n-octil cetona (0,5) (aldehidos)	20	253	1690	84	8,6
37	Formaldehido (0,5)	18	236	1570	87	7,8

(Continúa)



27

22.1.70.

Tabla 5 (Continuación)

38	Propionaldehído (0,7)	17	273	1820	107	9,7
39	Laurinaldehído (1,0) (alcoholes)	21	259	1730	82	8,7
40	Metanol (2)	21	278	1850	88	10,3
41	Etanol (1,5)	21	321	2140	102	8,4
42	Alcohol laurílico (1) (aminas)	17	285	1900	110	9,4
43	Metilamina (1)	18	148	990	55	1,5
44	Laurilamina (1)	19	141	940	49	1,8
45	Tributilamina (1)	18	128	530	29	1,3
46	Piridina (0,5)	21	134	930	44	2,4
47	Anilina (1)	18	135	900	50	1,6
48	7-etil naftil-2-amina (1)	18	130	870	46	1,5
49	Acetamida (0,5)	18	218	1450	81	6,2
50	Formamida (1)	18	204	1360	76	5,4
51	Lauramida (1)	17	198	1320	78	4,9

(Continúa)

27 E



22.1.70.

Tabla 5 (Continuación)

52	(nitrilos)	18	260	1730	96	8,9
53	Acetonitrilo (0,5)	21	274	1820	87	9,3
54	Laurilonitrilo (1)	22	317	2110	96	8,5
55	Valeronitrilo (1,5)	16	283	1890	118	9,7
56	Acrilonitrilo (1)	20	223	1490	65	5,9
57	Benzonitrilo (1)	19	218	1450	76	6,0
58	6-fenilcapronitrilo (0,5)	23	158	1050	46	2,4
59	(fosfinas)	27	163	1090	40	1,4
60	Trimetilfosfina (0,5)	23	160	1070	46	2,9
61	Trifenilfosfina (1)	25	162	1080	43	2,0
62	Fenil fosfina (0,5)	20	295	1970	99	8,5
63	Tritolil fosfina (0,5)	18	226	1510	84	7,1
64	(ácidos carboxílicos)	16	241	1610	100	8,1
	Acido propiónico (1,5)					
	Acido laúrico (1)					
	Acido benzoico (1)					

(Continúa)

27 ENE



27 ENE




Tabla 5 (Continuación)

65	Acido 6-fenil hexanoico (0,5)	14	196	1310	93	6,5
	(esteres)					
66	Acetato de metilo (1)	20	298	1990	100	9,4
67	Acetato de dodecilo (3)	24	307	2050	85	8,3
68	Tridecilato de metilo (0,5)	18	296	1970	110	8,6
69	Tridecilato de dodecilo (0,5)	18	265	1770	98	7,4
70	Acrilato de metilo (1)	22	318	2120	96	8,6
71	Benzoato de metilo (0,9)	14	235	1570	112	7,7
72	Benzoato de dodecilo (0,7)	16	241	1610	100	8,0
73	6-fenil-hexato de metilo (1)	13	215	1430	110	8,9
74	6-fenil-hexato de dodecilo (15)	14	233	1550	111	9,5
75	Benzoato de etilo (0,2)	14	238	1590	106	6,6

22.1.70.

374677

27 EN 

Ejemplo 76.

10 g de carbonato de magnesio básico fueron suspendidos en hexano y se añadieron 10 milimoles de laurato de octilo. La mezcla fue agitada durante 30 minutos a 50°C y se eliminó hexano en vacío. Se añadieron 150 cm³ de tetracloruro de titanio, y todo el sistema fue mantenido a 120°C durante una hora. Después del final de la reacción la porción sólida fue separada por filtración, y fue lavada a fondo con hexano, seguido por secado. Estaba soportado un compuesto de cloro y titanio equivalente a 20 mg de titanio y 142 mg de cloro por gramo del soporte.

Se polimerizó etileno utilizando las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 utilizándose 150 mg de este componente de catalizador y 3 milimoles de triisobutil aluminio. Se obtuvieron 300 g de polietileno que tenía un índice de fusión de 8,6 y una densidad aparente de 0,30.

El rendimiento de polietileno por gramo del componente de catalizador soportado sobre el soporte era 2000 g, y el rendimiento por mg de titanio era de 100 g.

Ejemplo comparativo 9.

Carbonato de magnesio básico fue hecho reaccionar con tetracloruro de titanio bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 76 excepto que no se utilizó laurato de octilo. Estaba soportado un compuesto de titanio-cloro equivalente a aproximadamente 12 mg de titanio por gramo del soporte.

Se polimerizó etileno bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 utilizando 150 mg de este componente de catalizador y 3 milimoles de triisobutil aluminio. Se obtuvieron 140 g de polietileno que tenía un índice

30
22.1.70.



ce de fusión de 2,8. El rendimiento de polietileno era de 930 g por gramo del soporte, y de 78 g por mg de titanio.

Ejemplo 77.

5 Se preparó un componente de catalizador bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 76 excepto que se utilizó 1 milimol de metilundecil éter en lugar de laurato de octilo del Ejemplo 76. Estaba soportado un compuesto de cloro y titanio equivalente a 23 mg de titanio por gramo del soporte.

10 Se polimerizó etileno bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 utilizando 150 mg del componente de catalizador obtenido y 3 milimoles de triisobutil aluminio. Se obtuvieron 296 g de polietileno que tenía un índice de fusión de 7,8 y una densidad aparente de 0,50.

15 Ejemplos comparativos 10 hasta 21.

Estos ejemplos se llevaron a cabo con vistas a examinar el efecto de los dadores de electrones utilizados para tratar previamente diversas partículas sólidas inorgánicas.

20 Los componentes de catalizador fueron preparados de la misma manera que en la preparación del componente de catalizador A en el Ejemplo 1 en la presencia de un dador de electrones, o de la misma manera que en la preparación del componente de catalizador en el ejemplo comparativo 1 en la ausencia de un dador de electrones. La polimerización de etileno se realizó bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los resultados están dados en la tabla 6.

374677

22.1.70.



Tabla 6

Ejemplo comparativo	Soporte	Cantidad de dador de electrones por g del soporte (milimoles)	Cantidad de Ti soportado por g de soporte (mg)	Polietileno				Densidad aparente	Indice de fusión
				Rendimiento (g)	Rendimiento por g del soporte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (g)			
10	MgSO ₄	Acetato de butilo 0	0,3	5	33	110	-	-	
11	MgSO ₄	Acetato de butilo 1	0,2	3	20	100	-	-	
12	Mg(OOCC ₂ H ₅) ₂	n-octanol 0	6	64	430	72	0,10	2	
13	Mg(OOCC ₂ H ₅) ₂	n-octanol 3	15	38	250	17	0,12	1,8	
14	MgO	butirato de octilo 0	8	131	870	109	0,12	3,1	
15	MgO	butirato de octilo 3	9	133	890	99	0,11	2,9	
16	SiO ₂	Piridina 0	61	68	450	7	0,18	2,2	
17	SiO ₂	Piridina 1	87	71	470	5	0,21	1,4	
18	CaCO ₃	Butiletilcetona 0	8	10	67	8	0,10	0,81	
19	CaCO ₃	Butiletilcetona 5	18	14	93	5	0,10	0,73	
20	CaO	Acetonitrilo 0	48	45	300	6	0,08	0,33	
21	CaO	Acetonitrilo 5	46	42	280	6	0,08	0,34	

374677

374677

Tabla 6

Ejemplo comparativo	Soporte	Cantidad de dador de electrones por g del soporte (milimoles)	Cantidad de Ti soportado por g de soporte (mg)
10	MgSO ₄	Acetato de butilo 0	0,3
11	MgSO ₄	Acetato de butilo 1	0,2
12	Mg(OCOCH ₃) ₂	n-octanol 0	6
13	Mg(OCOCH ₃) ₂	n-octanol 3	15
14	MgO	butirato de octilo 0	8
15	MgO	butirato de octilo 3	9
16	SiO ₂	Piridina 0	61
17	SiO ₂	Piridina 1	87
18	CaCO ₃	Butiletilcetona 0	8
19	CaCO ₃	Butiletilcetona 5	18
20	CaO	Acetonitrilo 0	48
21	CaO	Acetonitrilo 5	46

374677

22.1.70.



e Ti por g	Polietileno				
	Rendimien to (g)	Rendimiento por g del so porte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (g)	Densidad aparente	Indice de fusión
	5	33	110	-	-
	3	20	100	-	-
	64	430	72	0,10	2
	38	250	17	0,12	1,8
	131	870	109	0,12	3,1
	133	890	99	0,11	2,9
	68	450	7	0,18	2,2
	71	470	5	0,21	1,4
	10	67	8	0,10	0,81
	14	93	5	0,10	0,73
	45	300	6	0,08	0,33
	42	280	6	0,08	0,34

374677

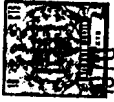


Ejemplos 78 a 82 y ejemplos comparativos 22 y 23.

El mismo carbonato de magnesio anhidro seco que se utilizó en el Ejemplo 1 fue suspendido en hexano refinado, y se añadió el dador de electrones indicado en la tabla 7. La mezcla fue agitada durante una hora a 50°C. Se eliminó hexano en vacío. El compuesto halogenado de metal de transición indicado en la Tabla 7 fue añadido en una cantidad de 100 cm³ por gramo del soporte, y todo el sistema fue calentado durante una hora a 135°C. Después del final de la reacción, la porción sólida fue separada por filtración, y el compuesto halogenado de metal de transición libre fue eliminado por lavado con hexano.

Un autoclave de 2 litros fue cargado con 1 litro de queroseno refinado, y después de purgar con nitrógeno, se añadieron 3 milimoles de trietilaluminio y 150 mg del componente de catalizador soportado sobre el soporte. El sistema fue calentado a 90°C y se introdujeron 3,5 kg/cm² de hidrógeno. Se alimentó continuamente etileno de modo que la presión total del sistema era de 7 kg/cm². La polimerización de etileno se efectuó durante 2 horas. Los resultados obtenidos están dados en la Tabla 7.

374677



27 ENE 1978

Tabla 7

Ejemplo	Compuesto halogenado de metal de transición	Cantidad de dador de electrones por g del soporte (milimoles)	Cantidad del metal de transición soportado por g del soporte (mg)	Polietileno			Índice de fusión
				Rendimiento (g)	Rendimiento por g del soporte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (g)	
78	(n-BuO) ₂ TiCl ₂	Acetato de butilo 1	20	198	1320	66	4,7
79	TiBr ₄	Acetato de butilo 1	19	278	1850	97	8,9
80	(EtO)TiCl ₃	Acetato de butilo 1	22	229	1530	70	7,8
81	VCl ₄	Acetato de butilo 0,5	12	98	650	54	0,13
Ejemplo comparativo 22	VCl ₄	---	8	52	350	44	0,25
82	VOCl ₃	n-octanol 0,5	12	94	630	53	1,31
Ejemplo comparativo 23	VOCl ₃	---	8	36	240	30	0,20

374677

374677

Tabla 7

Ejemplo	Compuesto halogenado de metal de transición	Cantidad de dador de electrones por g del soporte (milimoles)	Cantidad de metal de transición soportado por g de soporte (mg)
78	$(n\text{-BuO})_2\text{TiCl}_2$	Acetato de butilo 1	20
79	TiBr_4	Acetato de butilo 1	19
80	$(\text{EtO})\text{TiCl}_3$	Acetato de butilo 1	22
81	VCl_4	Acetato de butilo 0,5	12
Ejemplo comparativo 22	VCl_4	---	8
82	VOCl_3	n-octanol 0,5	12
Ejemplo comparativo 23	VOCl_3	---	8

374677

22.1.70.



27 ENE 1978

Cantidad del metal de transición soportado por g del soporte (mg)	Polietileno			
	Rendimiento (g)	Rendimiento por g del soporte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (g)	Indice de fusión
20	198	1320	66	4,7
19	278	1850	97	8,9
22	229	1530	70	7,8
12	98	650	54	0,13
8	52	350	44	0,25
12	94	630	53	1,31
8	36	240	30	0,20

374677

27 ENE



Ejemplos 83 a 89.

5 Se polimerizó etileno bajo las mismas condiciones empleadas en el Ejemplo 1 utilizando 3 milimoles de cada uno de los diversos compuestos de aluminio o zinc que se describen en la Tabla 8, en lugar del trietilaluminio utilizado en el Ejemplo 1.

374677

22.1.70.

Tabla 8

Ejemplo	Compuestos organo-metalicos	Polietileno		
		Rendimiento (g)	Rendimiento por g del soporte (g)	Rendimiento por mg de Ti soportado (g)
83	$(C_2H_5)_2AlCl$	110	734	46
84	$(C_2H_5)_2AlCl$	144	960	60
85	$(C_2H_5)_2AlBr$	136	906	57
86	$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$	106	707	44
87	$(C_2H_5)Al(OC_2H_5)Cl$	110	734	46
88	$(C_2H_5)_2Zn$	142	946	59
89	$(C_2H_5)_1,5AlCl_{1,5}$	113	754	47



Ejemplo 90

Un autoclave de dos litros fue cargado con 500 cm³ de hexano refinado y después con 3 milimoles de triisobutilaluminio y 300 mg del componente de catalizador soportado sobre el soporte que había sido preparado en el Ejemplo 1. La mezcla fue envejecida durante 20 minutos a 50°C. Se alimentaron 200 g de propileno, y se polimerizó durante 3 horas a 50°C. El propileno que no había reaccionado fue eliminado reduciendo la presión, y la mezcla de reacción fue colocada en metanol. El polímero sólido resultante fue recuperado por filtración y fue secado en vacío. Se obtuvieron 121 g de polipropileno. El residuo de extracción con heptano hirviente era de 31%. El rendimiento de polipropileno correspondía a 404 g por gramo del componente de catalizador soportado sobre el soporte, y de 25,2 g por mg de titanio.

Ejemplo 91

Una mezcla gaseosa de etileno y propileno que contenía 1,5% en moles de propileno fue polimerizada de la misma manera que en el Ejemplo 1 utilizando 150 mg del componente de catalizador preparado en el Ejemplo 1, 3 milimoles de trietilaluminio y 1 litro de queroseno con la introducción de hidrógeno hasta una presión parcial de 1,5 kg/cm². La presión en el autoclave fue mantenida en 5 kg/cm² durante la polimerización. Se obtuvieron 220 g de un copolímero de etileno/propileno que contenía 4 grupos metilo por 1000 átomos de carbono y que tenía un índice de fusión de 4.

El rendimiento del copolímero corresponde a 1470 g por g del componente de catalizador soportado sobre

22.1.70.



el soporte, y a 98 g por mg de titanio.

Ejemplo 92

5 Una mezcla gaseosa de etileno y 1-buteno que
contenía 0,8% en moles de 1-buteno fue polimerizada de la
misma manera que en el Ejemplo 91. Se obtuvieron 204 g de
un copolímero de etileno/1-buteno que tenía un índice de
fusión de 5,5 y tres grupos etilo por 1000 átomos de car-
bono. El rendimiento del copolímero corresponde a 1360 g
por gramo del componente de catalizador soportado sobre
10 el soporte y a 90,5 g por mg de titanio.

Ejemplo 93

3 g del mismo carbonato de magnesio que se
utilizó en el Ejemplo 1 fueron suspendidos en 45 cm³ de
tetracloruro de titanio, y se añadieron a la suspensión
15 inmediatamente 0,2 milimoles de n-octanol. Después de ca-
lentar la suspensión a 60°C, la reacción se condujo duran-
te 2 horas. La porción sólida fue lavada a fondo con he-
xano. Fue soportado un compuesto de titanio-cloro equiva-
lente a 11 mg de titanio y 107 mg de cloro por gramo del
soporte. Se polimerizó etileno de la misma manera que en
20 el Ejemplo 1 utilizando 150 mg del componente de cataliza-
dor así obtenido y 3 milimoles de trietilaluminio. Se ob-
tuvieron 198 g de polietileno. El rendimiento de polietil-
eno correspondía a 1320 g por gramo del componente de ca-
25 talizador soportado sobre el soporte, y a 120 g por mg de
titanio.

Ejemplo 94

El mismo carbonato de magnesio que se utilizó
en el Ejemplo 14 fue introducido en 45 cm³ de tetracloruro
de titanio, seguido por la adición de 3 milimoles de ace-
30
22.1.70.

27 ENE



tato de etilo. La mezcla fue calentada a 60°C, y la reacción se llevó a cabo durante una hora bajo agitación. Después del final de la reacción, la porción sólida fue separada por filtración, fue lavada con hexano, y fue secada.
5 Fue soportado un compuesto de titanio y cloro equivalente a 20 mg de titanio por gramo del sólido.

Se polimerizó etileno de la misma manera que en el ejemplo 14 utilizando 150 mg del componente de catalizador así obtenido soportado sobre el soporte y 3 milimoles de trietilaluminio. Se obtuvieron 280 g de polietileno que tenía una densidad aparente de 0,3 y un índice de fusión de 7,4. El rendimiento de polietileno correspondía a 1870 g por gramo del componente de catalizador soportado sobre el soporte y a 94 g por mg de titanio.
10

15 Ejemplo 95

0,2 milimoles de acetato de metilo fueron añadidos a 45 cm³ de tetracloruro de titanio y la mezcla fue agitada durante 5 minutos, seguido por adición de 3 g de carbonato de magnesio. Se preparó un componente de catalizador soportado sobre el soporte de la misma manera que en el Ejemplo 93. Fue soportado un compuesto de titanio y cloro equivalente a 11 mg de titanio y 110 mg de cloro por gramo del componente de catalizador obtenido.
20

Se polimerizó etileno de la misma manera que en el Ejemplo 93 utilizando 150 mg del componente de catalizador y 3 milimoles de trietilaluminio. Se obtuvieron 200 g de polietileno. El rendimiento de polietileno correspondía a 1330 g por gramo del componente de catalizador y a 121 g por mg de titanio.
25

22.1.70.

374677



Ejemplo 96

3 milimoles de laurato de etilo fueron añadi-
dos a 45 cm³ de tetracloruro de titanio y se añadieron 3
g del mismo carbonato de magnesio básico que se utilizó
5 en el Ejemplo 76. Se preparó un componente de catalizador
soportado sobre el soporte de la misma manera que en el
Ejemplo 93. Fue soportado un compuesto de cloro y titanio
equivalente a 22 mg por gramo del componente de cataliza-
dor obtenido.

10 Se polimerizó etileno de la misma manera que
en el Ejemplo 93 utilizando 150 mg del componente del ca-
talizador y 3 milimoles de trietilaluminio. Se obtuvieron
268 g de polietileno que tenía una densidad aparente de
0,3 y un índice de fusión de 7,5. El rendimiento de polie-
15 tileno correspondía a 1790 g por gramo del componente de
catalizador soportado sobre el soporte, y a 81 g por mg
de titanio.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en el Japón, el 19 de Diciembre de 1.968, bajo
20 el número 92635/68, se acoge a los beneficios del artículo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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 si-
24
22.1.70.



guientes:

1.- Un procedimiento para la polimerización o copolimerización de olefinas en presencia de un catalizador que comprende un componente de metal de transición, del catalizador de tipo Ziegler, químicamente enlazado y soportado sobre partículas sólidas inorgánicas, que comprende polimerizar o copolimerizar olefinas en presencia de un catalizador que consiste en: (a) un componente de metal de transición químicamente enlazado y soportado sobre la superficie de partículas sólidas inorgánicas, obtenido por tratamiento de partículas sólidas de carbonato de magnesio con un dador de electrones seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres de alcohol de ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres de alcohol de ácidos carboxílicos aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos, cetonas alifáticas, cetonas aromáticas, aldehidos alifáticos, alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, amidas de ácido alifático, nitrilos alifáticos, nitrilos aromáticos, aminas alifáticas, aminas aromáticas, fosfinas alifáticas y fosfinas aromáticas, que es líquido o gaseoso bajo las condiciones de tratamiento, siendo la cantidad de dicho dador de electrones preferiblemente de al menos 0,01 m-mol por gramo de partículas sólidas de carbonato de magnesio, y un compuesto de metal de transición que es seleccionado del grupo que consiste en compuestos halogenados de titanio y vanadio, siendo la cantidad de dicho compuesto de metal de transición preferiblemente de 0,1-3 m-moles por gramo de partículas sólidas de carbonato de magnesio; y (b) un compuesto organo-metálico seleccionado

30
22.1.70.



del grupo que consiste en compuestos de organo-aluminio y alcohol-zinc, preferiblemente en una cantidad de 0,01-50 m-moles por litro de un disolvente de polimerización.

2.- Un procedimiento según la reivindicación
5 1, en el cual dicho dador de electrones es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, ácidos carboxílicos aromáticos que tienen de 7 a 12 átomos de carbono, ésteres entre ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de uno a doce átomos de carbono y alcoholes alifáticos saturados e insaturados, que tienen de 1 a 10 12 átomos de carbono, ésteres entre ácidos carboxílicos aromáticos que tienen de 7 a 12 átomos de carbono y alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, 15 éteres alifáticos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, éteres cíclicos que tienen de 3 a 4 átomos de carbono, cetonas alifáticas que tienen de 3 a 13 átomos de carbono, aldehidos alifáticos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 12 átomos de 20 carbono, amidas de ácidos alifáticos, que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, nitrilos alifáticos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, nitrilos aromáticos que tienen de 7 a 12 átomos de carbono, aminas alifáticas que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, aminas aromáticas que tienen de 6 25 a 10 átomos de carbono, fosfinas alifáticas que tienen de 3 a 18 átomos de carbono, y fosfinas aromáticas que tienen de 6 a 21 átomos de carbono.

3.- Un procedimiento según la reivindicación
2, en el cual dicho dador de electrones es seleccionado del grupo que consiste en alcoholes alifáticos saturados e
30 22.1.70.

374677

27 ENE



insaturados de 1 a 12 átomos de carbono, ácidos carboxí-
licos alifáticos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono
y ácidos carboxílicos aromáticos que tienen de 7 a 12 áto-
mos de carbono, y en el cual las partículas sólidas de car-
bonato de magnesio son tratadas primeramente con dicho da-
5 dor de electrones y, a continuación, con dicho compuesto
de metal de transición.

4.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el cual las partículas sólidas de carbonato de mag-
nesio son tratadas con dicho dador de electrones y, a con-
10 tinuación con dichos compuestos de metal de transición, o
las partículas sólidas de carbonato de magnesio son trata-
das en co-presencia de dicho dador de electrones y dicho
compuesto de metal de transición.

5.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el cual dicho dador de electrones es utilizado en
una cantidad de al menos 0,01 m-moles por gramo de partí-
culas sólidas de carbonato de magnesio, y dicho compuesto
de metal de transición soportado está en una cantidad de
20 0,1 a 3 m-moles por gramo de partículas sólidas de carbo-
nato de magnesio.

6.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el cual la cantidad del componente del metal de tran-
sición, químicamente enlazado y soportado sobre la super-
ficie de partículas sólidas de carbonato de magnesio, es
25 de 0,005 a 10 g por litro del disolvente, y la cantidad
de dicho compuesto organo-metálico es de 0,01 a 5 m-moles
por litro del disolvente.

7.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en el cual dichas partículas sólidas de carbonato de

30
22.1.70.



27 ENE 1970

magnesio tienen un diámetro medio de partícula de 0,05 a 70 micras.

5 8.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el cual dicho diámetro de partícula es de 0,1 a 30 micras, y al menos el 80% en peso de dichas partículas sólidas tiene un diámetro de partícula comprendido dentro de esta gama.

10 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el tratamiento con el dador de electrones es realizado a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 300°C.

15 10.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicho tratamiento con el compuesto de metal de transición es efectuado en ausencia de oxígeno y agua, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 300°C.

20 11.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicho tratamiento con el compuesto de metal de transición es realizado en ausencia de un disolvente orgánico líquido.

12.- Un procedimiento para la polimerización o copolimerización de olefinas.

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

22.1.70.

374677



27 E

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

Madrid, 27 ENE 1970

P. A.

Alberto de Ezcurra
Por Poder.

374677

G.D.S.
22.1.70.