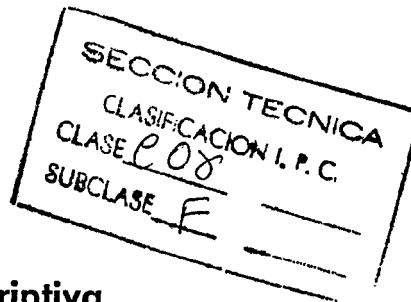


384813

P - 46.101

45.155
K-34 (MIP)/MS



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

entidad / ~~nacionalidad~~ japonesa

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

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

384813



La invención se refiere a un procedimiento mejora
do para polimerizar o copolimerizar olefinas comercialmente
de manera ventajosa y también a un catalizador para uso en
dicho procedimiento, en el que se evita la desventaja de la
5 agregación del catalizador y la reacción de polimerización
se lleva a cabo con valores mejorados de actividad de poli
merización específica $\frac{\text{rendimiento de polímero (gramos)}}{\text{milimol del metal de transición contenido en el catalizador}}$
por hora de tiempo de polimerización y por atmósfera de ole
10 fina: $\frac{\text{g/mmol} \times \text{h} \times \text{atm}}{\text{rendimiento de polímero (gramos) por gramo del componente catalítico sólido de haluro de metal de transición por hora de tiempo de polimerización y por litro del disolvente hidrocarburado inerte: g/g} \times \text{h} \times \frac{\text{L}}{\text{L}}$. Más específicamente, la invención se
15 refiere a un procedimiento para polimerizar olefinas y a un
catalizador para uso en aquél, que se caracteriza por el he
cho de que las olefinas se polimerizan o copolimerizan en
un disolvente hidrocarburado inerte en presencia de un cata
lizador constituido por un componente catalítico de compues
20 to organometálico y un componente catalítico sólido de halu
ro de metal de transición obtenido por desmenuzamiento mecá
nico conjunto vigoroso de un compuesto halogenado de un me
tal de transición, preferiblemente un compuesto halogenado
de titanio o vanadio, con un material soporte seleccionado
25 del grupo constituido por haluro de magnesio, particularmen
te cloruro, y haluro de manganeso, particularmente cloruro,
en tales cantidades que el último es preferiblemente al me
nos 0,5 moles por cada mol del primero, y más preferiblemen
te una cantidad equimolar, y todavía más preferiblemente en
30 un exceso molar.



Tanto el compuesto halogenado de metal de transi-
ción como los compuestos organometálicos a utilizar en la
presente invención son conocidos per se como los componen-
tes catalíticos de los catalizadores Ziegler que se utili-
5 zan para la polimerización de olefinas. Debe entenderse que
la mera utilización de estos componentes en combinación es
tá fuera del objeto de la presente invención.

Se conocen proposiciones de la utilización de los
catalizadores Ziegler para la polimerización o copolimeriza-
10 ción de olefinas por deposición de los mismos sobre materia-
les soporte inertes (p.ej., Patente de EE.UU. 3.166.542 y
Patente Belga 705.220). Adicionalmente, se sabe también que
se han hecho diversas proposiciones contradictorias concer-
nientes a las clases del material soporte y a los tamaños
15 de las partículas del soporte. Asimismo, se conoce también
una proposición del empleo de cloruro magnésico como tal so-
porte (Patente Británica 841.822).

Lo que es común a estas proposiciones convenciona-
les es que el compuesto a utilizar como catalizador esté so-
20 portado sobre un material soporte sólido y utilizado, como
tal, como catalizador o componente del catalizador, estando
basado esto en el concepto técnico general de la utiliza-
ción de un soporte, cuya intención es aumentar la cantidad
de catalizador que interviene efectivamente en la reacción
25 de polimerización, es decir, hacer que, del catalizador que
se ha añadido, se aumente la porción que se pone directamen-
te en contacto con los componentes de la reacción de polime-
rización.

La mejora que se consigue por tal método hace po-
30 sible llevar a cabo la reacción de polimerización con una

384813



menor cantidad del catalizador que cuando no se utiliza un soporte. Sin embargo, aun cuando existe una mejora de la eficiencia del catalizador, el grado de mejora no es necesariamente de suficiente magnitud, y quedan todavía aspectos que requieren ser mejorados.

Asimismo, se conoce también la sugestión de preparar un producto cocrystalizado que es adecuado para uso como componente de un catalizador para polimerizar olefinas. Este producto cocrystalizado se prepara de la manera siguiente. Un haluro de un metal de transición parcialmente reducido formado previamente se somete, junto con un haluro metálico de un metal de cualquiera de los grupos II ó III de la Tabla Periódica, a un tratamiento enérgico de desmenuzamiento con un medio triturador que tenga una densidad efectiva no inferior a 3 gramos por cm^3 , tal como una bola de acero, para efectuar la cocrystalización del haluro de metal de transición parcialmente reducido formado previamente con el haluro del metal de los grupos II ó III (Publicación de Patente Japonesa Núm. 10516/1963 y Patente de EE.UU. 3.130.003).

En la proposición anterior, se subraya que el campo de la cantidad utilizada del haluro del metal de los grupos II ó III con relación al haluro del metal de transición parcialmente reducido es extraordinariamente crítico por lo que respecta al objetivo de conseguir una mejora en la actividad del catalizador resultante. Es decir, se indica que la cantidad utilizada del haluro del metal de los grupos II ó III por mol del haluro del metal de transición parcialmente reducido tiene que estar comprendida entre 0,5 y 1,0 moles, preferiblemente entre 0,1 y 0,5 moles, y todavía más preferiblemente entre 0,2 y 0,33 moles.



Ahora bien, cuando se polimeriza propileno con una combinación catalítica de trietilaluminio y un producto desmenuzado de tricloruro de titanio y cloruro de aluminio, la eficiencia catalítica (rendimiento de polímero en g/gramos de catalizador), cuando se utiliza el cloruro de aluminio dentro de las proporciones particularmente preferidas de la proposición anterior, esto es, de 0,2 a 0,33 moles, es de 135,3 a 137,0, es decir, más del doble que en el caso en que se utiliza exclusivamente tricloruro de titanio. En cambio, cuando la cantidad utilizada del cloruro de aluminio se aumenta ligeramente y se utilizan 0,5 moles, la eficiencia catalítica desciende a 48,9 a 66,3, esto es, hasta ser aproximadamente de la mitad a la tercera parte de la eficiencia catalítica anterior, para llegar a ser aproximadamente igual que en el caso en que se utiliza exclusivamente el tricloruro de titanio. Cuando se aumenta todavía más la cantidad utilizada del cloruro de aluminio, de tal manera que se utiliza un mol de cloruro de aluminio por cada mol de tricloruro de titanio, la eficiencia sufre una brusca disminución hasta ser aproximadamente la décima parte de la arriba indicada, llegando a ser incluso pero que cuando se utiliza el tricloruro de titanio solo, demostrándose experimentalmente que la eficiencia catalítica desciende aproximadamente a la cuarta parte de la correspondiente al caso del empleo del tricloruro de titanio solo.

Además, los haluros de metales del grupo II ó III que se han descrito específicamente en la proposición precedente se limitan exclusivamente al cloruro de aluminio y al cloruro de galio del grupo III y al cloruro de berilio del grupo II, no haciéndose referencia alguna en absoluto con-

384813



cerniente a la utilización de los restantes haluros de metales del grupo II ó del grupo III. Asimismo, los experimentos se han efectuado en todos los casos con empleo de cloruro de aluminio.

5 En general, un catalizador Ziegler finamente molido tiende a agregarse fácilmente durante la reacción de polimerización, con la consecuencia de que aumenta la proporción del material catalítico que no participa en la reacción de polimerización y que por consiguiente puede considerarse como perdido. Con el fin de evitar tal pérdida, el autor de la presente invención ha investigado durante muchos años en lo que se refiere al uso de componentes de catalizador incorporados en un soporte, y ha hecho también proposiciones con este mismo objeto. El autor de la invención ha encontrado ahora que combinando este concepto de incorporación en un soporte con la proposición antes citada del tratamiento de desmenuzamiento, sugestión ésta que se halla en apreciable contradicción con la concepción precedente, podría proporcionarse un componente catalítico de haluro de metal de transición para uso en la polimerización de olefinas, que posee una actividad de polimerización específica notablemente mejorada, sin aparición de agregación en el catalizador; y que era posible llevar a cabo la polimerización de olefinas eficazmente y de manera comercialmente ventajosa utilizando un catalizador compuesto del mismo y de un componente catalítico de un compuesto organometálico.

20 Además, habiendo observado que, en la proposición de tratamiento de desmenuzamiento antes citada, como haluro de metal del grupo II se ilustra únicamente el cloruro de berilio, compuesto éste que presenta problemas por el hecho

384813



de que es inaplicable en la práctica ya que no sólo él mismo como también el polvo que produce son gravemente venenosos, sino que además desprende vapores muy tóxicos que hacen que su manipulación sea un asunto extremadamente molesto, y que no se hace referencia alguna a otros haluros de los metales del grupo II, el autor de la presente invención ha llevado a cabo extensas investigaciones concernientes a los otros haluros de metales del grupo II con vistas a resolver este problema. Como resultado, el autor ha encontrado que únicamente un haluro de magnesio del tercer período, p.ej., cloruro de magnesio, demostraba una actividad de polimerización específica especialmente satisfactoria por el tratamiento de desmenuzamiento con un compuesto halogenado de un metal de transición, y que además el mismo se manipulaba fácilmente; y que los resultados obtenidos eran notablemente diferentes de los alcanzados en el caso de los haluros de berilio del segundo período y los haluros de calcio y zinc del cuarto período, aun cuando éstos son metales del mismo grupo II. Así pues, se ha encontrado que, en oposición a la grave toxicidad de los haluros de metales del segundo período, esto es, del berilio, y/o a los resultados insatisfactorios de los haluros de calcio y zinc que se alcanzaron en lo que se refiere a mejora en la actividad de polimerización específica por el uso de estos haluros, una mejora de tal grado que era sólo una ligera mejora sobre el caso en que se utilizaba exclusivamente el haluro del metal de transición, los haluros de los metales del grupo II del tercer período situados entre los períodos segundo y cuarto, es decir, del magnesio, y en especial el cloruro de magnesio solo, eran capaces de resolver los dos problemas al mismo

384813



mo tiempo.

Después de ulteriores investigaciones acerca de un extenso número de haluros metálicos, se ha encontrado también que los haluros de manganeso del grupo VII de la Tabla Periódica, y especialmente el cloruro de manganeso, constituían también un catalizador que posee una excelente actividad de polimerización específica.

Además, se ha encontrado que el cloruro de magnesio y/o el cloruro de manganeso se utilizaban preferiblemente al menos en una cantidad equimolar con relación al compuesto halogenado del metal de transición, y todavía más preferiblemente en un exceso molar. Y fue totalmente inesperado encontrar que era especialmente deseable utilizar el cloruro de magnesio y/o el cloruro de manganeso en una cantidad que excedía del límite crítico superior de la cantidad utilizada de los haluros de metal del grupo II ó III en el caso de la proposición de tratamiento de desmenuzamiento antes citada.

Es, por consiguiente, un objeto de la presente invención proporcionar una solución a los problemas técnicos que no se han descrito en la proposición de tratamiento de desmenuzamiento antes citada, pero que se presentan inevitablemente cuando se emplea el cloruro de berilio, que se ha descrito específicamente en la misma, así como cuando se emplean cloruro de calcio y cloruro de zinc, la descripción de cuyos dos últimos compuestos no se ha hecho en absoluto en aquélla, es decir el desprendimiento perjudicial inevitable de un gas gravemente tóxico y/o la insignificancia de la mejora en la actividad de polimerización específica que se consigue con respecto al caso en que se utilizan solos



los haluros de metal de transición, siendo alcanzada la so
lución a los anteriores problemas por el empleo de cloruro
de magnesio, un ejemplo preferido de un haluro de metal del
grupo II cuyo uso no se ha descrito en absoluto específica
5 mente en la proposición convencional antes citada en que se
lleva a cabo el tratamiento de desmenuzamiento y también
por el empleo análogamente de haluro de manganeso para pro
porcionar así un procedimiento para la polimerización de
olefinas con una excelente actividad de polimerización espe
10 cífica y sin que se produzca la agregación del catalizador.
Otro objeto es proporcionar un catalizador mejorado para
uso en el procedimiento mejorado anterior.

Otros objetos y ventajas de la invención resulta
rán patentes a partir de la descripción siguiente.

15 De acuerdo con el procedimiento de la invención,
el compuesto halogenado del metal de transición, preferible
mente un compuesto halogenado de cualquiera de los elemen-
tos titanio o vanadio, y cloruro de magnesio y/o cloruro de
manganeso se desmenuzan conjuntamente de modo vigoroso por
20 medios mecánicos para obtener así un componente catalítico
sólido de un haluro de metal de transición.

De acuerdo con las investigaciones realizadas por
el autor de la invención, no se presentaban cambios prácti
cos en la anchura media de pico del espectro de difracción
25 de rayos X de un cristal por medio del método de difracción
de rayos X aun cuando el haluro de magnesio o el haluro de
manganeso solos se desmenucen enérgicamente por medios mechá
nicos. En cambio, cuando estos compuestos se sometían al
desmenuzamiento de modo análogo pero en presencia simultá-
30 nea de un compuesto halogenado de un metal de transición,

384813-94.3.01



5 se observaba que tenía lugar un aumento en la anchura media de pico antes citada del cristal de haluro de magnesio o de haluro de manganeso, y se encontró que cuando se utilizaba un producto de desmenuzamiento de cualquiera de los compues-
tos haluro de magnesio o haluro de manganeso y del compues-
to halogenado de metal de transición antes citado en el que se observaba este aumento, podían conseguirse los objetos de la invención.

10 Por tanto, lo que se denomina aquí desmenuzamiento mecánico conjunto vigoroso debe entenderse que significa una operación en la que el desmenuzamiento conjunto se lle-
va a cabo en tal grado que la anchura media de pico del es-
pectro de difracción del haluro de magnesio, particularmen-
te el cloruro o del haluro de manganeso, particularmente el
15 cloruro, por medio del método de difracción de rayos X, ex-
cede de la de estos compuestos antes de su desmenuzamiento conjunto.

20 El método de difracción de rayos X se lleva a ca-
bo en las siguientes condiciones, utilizando el aparato des-
crito a continuación. Se utiliza un aparato de difracción
de rayos X de tipo rotaflex que tiene rendija de 1°, 1°,
0,15 mm (fabricado por Rigaku Denki Company, Ltd., Japón),
y la determinación del espectro de difracción de rayos X se
25 realiza sobre el plano (104) del cloruro de magnesio y so-
bre el plano (003) del cloruro de manganeso después que és-
tos se han desmenuzado conjuntamente. Como radiación X se
utilizan los rayos CuK_β producidos por un aparato generador
de rayos X de 50 KV, 100 mA. Será satisfactorio el desmenu-
zamiento conjunto cuando se lleve a cabo en tal grado que
30 se supere la anchura media de pico antes citada. Si bien se

384813



5 impone esta condición, no son precisas en absoluto restric-
ciones especiales en cuanto al grado en que haya de sobrepasarse la anchura media de pico, con tal que se sobrepase la
anchura media de pico de los compuestos antes de su desmenuzamiento conjunto, usualmente 1,1 veces, y preferiblemente
1,2 veces referido al valor de la misma.

10 Si bien se cree que el aumento de la anchura media de pico del espectro de difracción se ha producido como resultado de la disminución en el diámetro de partícula de los cristales y del hecho simultáneo de la formación, bien sea de un complejo o de una solución sólida entre el haluro del metal y el compuesto halogenado del metal de transición, no hay evidencia alguna de esta hipótesis. Como el metal de transición puede, no obstante, detectarse en el sólido seco
15 después que el producto desmenuzado conjuntamente se lava a fondo en un hidrocarburo inerte y se seca a vacío a la temperatura ambiente, se supone que se ha formado un complejo o una solución sólida. Por supuesto, la presente invención no debe limitarse en ningún sentido, cualquiera que sea éste, por tal suposición.
20

25 Como se ha subrayado previamente, en la proposición convencional que lleva a la práctica el desmenuzamiento conjunto antes citado, se observó una mejora algo mayor del doble en la eficiencia catalítica sobre la correspondiente al caso en que se utilizaba exclusivamente el compuesto halogenado del metal de transición cuando la proporción de cloruro de aluminio utilizada era de 0,2 a 0,33 moles por cada mol del haluro del metal de transición. En cambio, cuando el cloruro de aluminio se aumentó hasta 0,5 moles,
30 no se pudo observar una mejora importante, y cuando el

384813



cloruro de aluminio se utilizó en una cantidad equimolar, en lugar de una mejora se observó un gran empeoramiento en la eficiencia catalítica, ascendiendo la eficiencia aproximadamente a la cuarta parte de la del caso en que se utilizaba solamente el compuesto halogenado del metal de transición. Por el contrario, en el caso de la presente invención, el cloruro de magnesio y/o el cloruro de manganeso se utilizan preferiblemente en una cantidad de al menos 0,5 moles, y especialmente en un exceso molar referido al compuesto halogenado del metal de transición. Por ejemplo, puede utilizarse una cantidad en exceso preferida que va desde 2 a 500 moles. Se recomienda especialmente una cantidad del orden de 5 a 100 moles. Es innecesario el empleo de una cantidad en gran exceso, ya que la cantidad mayor utilizada no produce una mayor actividad de polimerización. Puede elegirse adecuadamente una cantidad en exceso apropiada para el tratamiento de desmenuzamiento conjunto.

Para una mejora ulterior de la actividad de polimerización del catalizador sólido, así como para mejorar su reproducibilidad en actividad, el agua adsorbida en el haluro de magnesio o de manganeso se separa preferiblemente antes de la operación de desmenuzamiento conjunto. Como procedimiento para separar el agua adsorbida, se puede mencionar el que consiste en utilizar el secador convencional y secar a presión reducida y/o a 100° a 600°C. Es innecesario decir que se puede emplear también cualquier otro método por el que pueda conseguirse el objeto de la separación del agua adsorbida.

Asimismo, puede obtenerse un componente catalítico de actividad suficientemente alta utilizando el haluro

384813



de magnesio o el haluro de manganeso comercialmente asequi-
bles.

Además, si bien el tamaño de partícula del cloru-
ro de magnesio o del cloruro de manganeso antes de su desme-
nuzamiento conjunto no están sujetos a ninguna restricción
particular, se prefiere que los mismos tengan un tamaño me-
dio de partícula no mayor de 841 micras.

No se impone tampoco restricción particular algu-
na a los medios para conseguir el desmenuzamiento enérgico
conjunto por medios mecánicos en la presente invención, y
se pueden emplear cualesquiera medios por los que el mate-
rial que ha de desmenuzarse se pueda desmenuzar hasta que
la anchura media de pico del espectro de difracción por me-
dio del método de difracción de rayos X exceda de la del ha-
luro de magnesio o de manganeso antes de su desmenuzamiento
conjunto.

Como tales medios mecánicos de desmenuzamiento,
pueden mencionarse métodos por mediación de los cuales se
pueda esperar un efecto de desmenuzamiento tales, por ejem-
plo, como un molino de bolas vibratorio, un molino de bolas
rotativo o un molino vibratorio de tipo de disco, un molino
de impacto, o un aparato de agitación tal que se pueda espe-
rar alcanzar por el mismo el efecto mencionado. Si bien no
se impone restricción alguna en cuanto al material de que
estén hechas las bolas en el caso de un molino de bolas,
las que dan mejores resultados son las que están hechas de
un material resistente a la corrosión por los haluros. Se
emplea un diámetro de bola preferiblemente menor que la dé-
cima parte del diámetro interior del cilindro rotativo. Las
bolas se usan preferiblemente en tal número que el volumen

384813

-9-



aparente del espacio ocupado por la totalidad de las bolas esté comprendido entre la tercera parte y las nueve décimas partes del volumen interior del cilindro rotativo. Por otra parte, se prefiere que el volumen total del material a tra

5 tar esté comprendido entre una cantidad aproximadamente igual y la décima parte del volumen aparente del espacio ocupado por la totalidad de las bolas.

No se imponen tampoco en absoluto restricciones particulares en cuanto a la temperatura y al período de tiem

10 po de desmenuzamiento conjunto. Con tal que el desmenuzamiento conjunto pueda realizarse en tal grado que la anchura media de pico antes citada del espectro de difracción por medio del método de difracción de rayos X del haluro de magnesio o de manganeso exceda de la de estos compuestos an

15 tes de su desmenuzamiento conjunto, dichas condiciones pueden elegirse arbitrariamente. Usualmente, se emplea una temperatura comprendida entre 0° y 200°C, y preferiblemente entre 0° y 160°C, y un tiempo del orden de 1-100 horas, pero pueden elegirse adecuadamente una temperatura más baja o

20 más alta o un período de tiempo mucho más breve o un período de tiempo prolongado, con tal que se cumpla la condición de anchura media de pico antes citada. Aunque no es necesario emplear un calentamiento o enfriamiento adicionales o un período largo, éstos pueden emplearse, si se desea.

25 El material sólido tratado resultante del tratamiento de desmenuzamiento conjunto puede utilizarse directamente como componente catalítico de polimerización, pero puede utilizarse también después de haber separado el compuesto halogenado del metal de transición que no haya reacc

30 cionado por lavado, por ejemplo con un disolvente hidrocar

384813

59-12-137



5 burado inerte que se utilice en la polimerización de olefi-
nas. Tales operaciones como el tratamiento de desmenuzamiento,
el lavado del material sólido tratado, la separación
del mismo y el transporte del mismo, se llevan a cabo prefe-
riblemente en una atmósfera de un gas inerte.

10 Como el compuesto halogenado de metal de transi-
ción que ha de desmenuzarse conjuntamente con el haluro de
magnesio o de manganeso, pueden utilizarse la totalidad de
los compuestos conocidos como componentes de haluro de me-
tal de transición de los catalizadores Ziegler, siendo espe-
cialmente preferido el compuesto halogenado de titanio o va-
nadio. Como ejemplos específicos, se incluyen aquéllos que
son líquidos tales como tetracloruro de titanio, tetrabromu-
ro de titanio, monoetoxitricloruro de titanio, tetracloruro
15 de vanadio y oxitricloruro de vanadio, y aquéllos que son
sólidos tales como tricloruro de titanio, dicloruro de tita-
nio, tricloruro de vanadio, dibutoxidicloruro de titanio y
oxidicloruro de titanio, de entre los cuales se prefieren
los compuestos en estado de valencia cuatro, siendo más ade-
cuados los compuestos de titanio tetravalente y especialmen-
20 te adecuado el tetracloruro de titanio.

25 En cuanto a las causas de la mejora notable en la
actividad de polimerización específica que se demuestra en
el caso en que se utilizan cloruro de magnesio o de mangane-
so como el componente de desmenuzamiento conjunto en compa-
ración con el caso en que se utiliza el haluro de aluminio
como el componente de desmenuzamiento conjunto en la propo-
sición de la técnica anterior que lleva a cabo esta opera-
ción de desmenuzamiento conjunto o en el caso de los halu-
30 ros de calcio o zinc que, aun cuando no se describen en la

384813



proposición de la técnica anterior, son susceptibles de estar comprendidos bajo la expresión "metales del grupo II", no están claras. Sin embargo, se presume que los haluros de calcio, zinc o aluminio reaccionan con el compuesto organo
5 metálico, el otro componente del catalizador, durante la reacción de polimerización, para formar un producto soluble, con la consecuencia de que tiene lugar elución y el complejo una vez formado se destruye dando por resultado la dispersión del compuesto halogenado del metal de transición y,
10 como consecuencia, se produce la agregación del compuesto halogenado del metal de transición como en el caso de los métodos convencionales, lo que conduce a que la mejora de la actividad sea escasa. Por el contrario, se presume que una elución debida a la reacción, tal como la que se ha descrito
15 inmediatamente arriba, no se produce en el caso de los haluros de magnesio y manganeso y, por tanto, no tiene lugar la agregación del componente de metal de transición en la presente invención y, además, se presume que el haluro del metal actúa sobre el estado de actividad del compuesto
20 halogenado del metal de transición co-catalíticamente durante la reacción de polimerización. La presente invención, por supuesto, no está limitada de modo alguno por suposiciones tales como las descritas.

Como el componente catalítico de compuesto organo
25 metálico, que ha de utilizarse en combinación con el componente catalítico halogenado de metal de transición obtenido como se ha descrito anteriormente en esta memoria, se prefiere el compuesto organometálico de aluminio o zinc. Por ejemplo, pueden mencionarse los compuestos de las fórmulas
30 R_3Al , R_2AlX , $RAlX_2$, $R_2Al(OR)$, $RAl(ORX)$, y $R_3Al_2X_3$, donde R



es un grupo alcohol de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a 10 átomos de carbono, y X es halógeno o hidrógeno, y los cuales R y X, cuando existen en pluralidad, pueden ser iguales o diferentes respectivamente, o los compuestos de fórmula R'_2Zn , donde R' es un grupo alcohol de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos específicos de estos compuestos incluyen compuestos tales como trietilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dietilaluminio, hidruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, etóxido de dietilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, etoxicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dietilzinc y dibutilzinc, de los cuales el trietilaluminio y el triisobutilaluminio son particularmente adecuados para uso en la invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención, que lleva a cabo la polimerización o copolimerización de olefinas en presencia del catalizador descrito anteriormente en esta memoria, puede llevarse a cabo por el mismo procedimiento que se conoce para realizar la polimerización de olefinas con el catalizador Ziegler. En este caso, la etapa de separar el catalizador del producto de polimerización puede abreviarse si es posible. La reacción puede verificarse poniendo un catalizador constituido por cloruro de magnesio y/o cloruro de manganeso y un compuesto halogenado desmenuzado conjuntamente de, por ejemplo, titanio o vanadio, y un compuesto organometálico, por ejemplo, un compuesto organometálico de aluminio o zinc, en un disolvente hidrocarburodo inerte, p.ej., hexano, heptano o keroseno, en ausencia sustancial de venenos del catalizador tales como oxígeno o agua, e introduciendo después de ello la olefina, por ejem

384813

79212



5 plo, etileno. Puede emplearse una temperatura de polimeriza
ción de 20° a 300° usualmente, y preferiblemente de 60° a
200°C, y la reacción de polimerización se puede llevar a ca
bo a una presión comprendida entre la presión atmosférica
normal y 100 kg/cm², y preferiblemente entre 2 y 60 kg/cm².
Es suficiente una concentración del catalizador sólido des
menuzado conjuntamente que contiene el compuesto halogenado
del metal de transición de aproximadamente 0,001 a 1 g por
litro de disolvente, y será satisfactoria una concentración
10 del compuesto organometálico de 0,05 a 10 milimoles por li
tro de disolvente.

15 Si bien el ajuste del peso molecular del polímero
puede conseguirse variando la temperatura de polimerización
y/o la relación molar de los componentes del catalizador,
es efectivo el método de añadir hidrógeno al sistema de po
limerización. En el caso de la polimerización en suspensión,
el rendimiento y la densidad aparente del polímero pueden
aumentarse por adición de aceite de silicona o ésteres al
sistema de polimerización.

20 Si bien el proceso de acuerdo con la invención se
utiliza para la polimerización y copolimerización de olefi
nas, se prefieren aquellas olefinas de 2 a 6 átomos de car
bono tales, por ejemplo, como etileno, propileno, 1-buteno,
1-hexeno y 4-metil-1-penteno.

25 En comparación con el catalizador de Ziegler que
no está incorporado a ningún soporte o el catalizador cons
tituido por un compuesto organometálico y un componente ca
talítico obtenido por desmenuzamiento conjunto en un molino
de bolas de una cantidad en exceso de un compuesto hidroge
30 nado de un metal de transición con un haluro de un metal

384813

-9 213



del grupo III ó un haluro de un metal del grupo II diferen
te del magnesio, el catalizador utilizado en la presente in
vención ejerce una actividad de polimerización específica
notablemente elevada y una productividad muy alta. Ulterior
5 mente, no existe restricción alguna en la manipulación debi
da a toxicidad durante la preparación del catalizador como
en el caso del cloruro de berilio. Además, puesto que sola
mente es necesario utilizar una cantidad muy pequeña del
compuesto halogenado del metal de transición con relación
10 al polímero olefínico resultante, la cantidad de cataliza
dor contenida en el polímero es extremadamente pequeña. En
consecuencia, puede omitirse la etapa de separar el catali
zador del polímero después de terminada la polimerización.
También, como el haluro de magnesio o de manganeso es solu
15 ble en agua o en alcohol, el polímero, si es necesario, pue
de tratarse con agua o alcohol, y por este tratamiento pue
de eluirse el magnesio o el manganeso y al mismo tiempo se
puede separar fácilmente el compuesto del metal de transi
ción fijado a aquéllos. Por tanto, el polímero olefínico ob
20 tenido por el procedimiento de acuerdo con la invención es
un polímero olefínico preferido para uso como material de
partida para aquellas películas e hilos estirados de "denier"
fino cuyos requisitos de calidad son severos y en los cua
les deben evitarse incluso las trazas de metales del catali
25 zador. Ulteriormente, el catalizador de acuerdo con la in
vención es estable a temperaturas elevadas, en cuyas condi
ciones demuestra una elevada actividad de polimerización,
y por tanto es un catalizador adecuado para polimerización
a temperatura elevada, con lo que se puede conseguir una
30 mejora adicional de productividad y economía.

384813



5 Los ejemplos siguientes se dan para ilustración
ulterior de la invención, entendiéndose que estos ejemplos
son meramente ilustrativos del procedimiento y del cataliza
dor de acuerdo con la presente invención y no tienen por ob
jeto limitar la invención en modo alguno, cualquiera que
sea éste.

10 A no ser que se indique otra cosa, el tratamiento
de desmenuzamiento conjunto para preparar el componente ca
talítico del metal de transición incorporado sobre un sopor
te se llevó a cabo en las siguientes "condiciones normales".
Se utilizó un molino de bolas rotativo compuesto de un ci
lindro rotativo de acero inoxidable (SUS 27) de 10 cm de
diámetro interior, 11 cm de diámetro exterior y una longi
tud en dirección axial de 11 cm, que se hizo operar a la
15 temperatura ambiente y con una velocidad de rotación de 250
rev. por min. Se utilizaron 40 bolas de 1,27 cm de diámetro
y 15 de 2,22 cm de diámetro. Las bolas eran del mismo mate
rial utilizado para la construcción del cilindro rotativo.
El molino estaba cerrado herméticamente con una junta de po
licloropreno.
20

La polimerización se llevó a cabo en las siguien
tes "condiciones normales" a no ser que se indique otra cosa.

25 El interior de un autoclave de 2 litros de acero
inoxidable equipado con un agitador de 2 paletas se purgó
con nitrógeno, después de lo cual se introdujeron, por este
orden, 1 litro de keroseno, triisobutilaluminio, y el compo
nente de catalizador sólido preparado anteriormente en esta
memoria, seguidos por la adición de hidrógeno purificado a
una presión de 3,5 kg/cm² manométricos, y la temperatura se
30 elevó a 90°C. El agitador se puso en marcha a 350 rev. por



min. y la polimerización en suspensión se llevó a cabo durante 2 horas alimentando continuamente la olefina purificada de tal manera que la presión total podía ser constantemente de 7 kg/cm^2 manom. Después de lavar la suspensión de polímero cuidadosamente con hexano, se secó durante 15 horas a 80°C en el vacío.

La actividad de polimerización específica representa el rendimiento de polímero (g) por hora de tiempo de polimerización por milimol del compuesto halogenado de titanio o vanadio y por 1 atm de la olefina. Por otra parte, la productividad representa el rendimiento de polímero (g) por hora de tiempo de polimerización por gramo del componente catalítico sólido por litro de disolvente.

Ejemplo 1 y Comparaciones 1 - 4

Se introdujeron 500 g de cloruro de magnesio anhidro (producido por Yoneyama Chemical Co., Ltd., Japón) (partículas de tamaño de grano 250 micras) en un tubo de cuarzo de 5 cm de diámetro interior y se presecaron durante 7 horas a $550\text{--}600^\circ\text{C}$ en una corriente de nitrógeno. La anchura media de pico del espectro de difracción de rayos X por medio del método de determinación anteriormente descrito en esta memoria fue 0,10 cuando el cloruro de magnesio anhidro secado en estas condiciones se evaluó antes de su tratamiento de desmenuzamiento conjunto.

Se introdujeron 47,2 g (0,495 moles) de este cloruro de magnesio anhidro secado y 2,90 ml de tetracloruro de titanio (líquido) (0,0263 moles) en un molino de bolas y se desmenuzaron conjuntamente durante 50 horas en las condiciones normales de desmenuzamiento conjunto indicadas anteriormente en esta memoria. El componente catalítico sólido

384813



do bruto así obtenido estaba constituido por finas partículas de 1 a 10 micras de diámetro y poseía una fluidez satisfactoria. Una parte de este componente catalítico sólido se lavó con hexano deshidratado y purificado para separar el tetracloruro de titanio que no había reaccionado, después de lo cual las partículas se secaron a vacío durante 5 horas a la temperatura ambiente. Se encontró, mediante polarografía, que la cantidad de compuesto de titanio fijada por gramo del componente catalítico sólido purificado resultante era de 21 mg basada en átomos de titanio. La anchura media de pico del espectro de difracción de rayos X del componente catalítico sólido de haluro de magnesio así desmenuzado conjuntamente, determinada por el método previamente descrito fue de 0,37^o.

Se cargó un autoclave de 3 litros con 1 l de hexano, 50 mg del componente catalítico sólido purificado desmenuzado conjuntamente y 3 milimoles de triisobutilaluminio, y se llevó a cabo la polimerización de etileno durante una hora bajo las condiciones normales de polimerización indicadas anteriormente en esta memoria. Se obtuvo una polietileno en polvo blanco que tenía un peso molecular medio de 30.000 y una densidad de 0,972 g/ml, en una cantidad de 240 gramos. La actividad de polimerización específica fue 3320 g/mmol.h.atm en este experimento, y la productividad fue 4800 g/g.h.l.

A fines de comparación, se realizó el siguiente experimento. Se cargó un matraz de 100 ml con 10 g (0,1049 moles) del cloruro de magnesio anhidro secado del Ejemplo I y 50 ml (0,454 moles) de tetracloruro de titanio. Después de que hubo tenido lugar la adsorción del tetracloruro de



titanio sobre el cloruro de magnesio anhidro, lo que se con-
siguió dejando que ambos permaneciesen juntos en el matraz
durante 2 horas a 130° - 140°C, se efectuó un lavado a fon-
do de las partículas de cloruro de magnesio con hexano des-
5 hidratado y purificado, seguido por secado durante 5 horas
a vacío a la temperatura ambiente para preparar el componen-
te catalítico sólido constituido por tetracloruro de tita-
nio adsorbido en cloruro de magnesio. La cantidad de com-
puesto de titanio fijada fue de 0,2 mg basada en átomos de
10 titanio por gramo del componente catalítico sólido. Utili-
zando 50 mg de este componente catalítico sólido y 3 milimo-
les de triisobutilaluminio y prolongándose el tiempo de po-
limerización para la polimerización del etileno a 2 horas,
el experimento se llevó a cabo por lo demás como en el Ejem-
15 plo 1. No se formó un polímero, sin embargo (Comparación 1).

Además, a fines de comparación, se llevó a cabo
el siguiente experimento. Diez gramos del cloruro de magne-
sio anhidro secado del Ejemplo 1 se introdujeron, solos, en
el molino de bolas y se desmenuzaron aisladamente en condi-
20 ciones exactamente idénticas a las del Ejemplo 1. No hubo
cambio sustancial alguno en la anchura media de pico antes
citada después del tratamiento de desmenuzamiento en compa-
ración con el valor anterior al tratamiento. La polimeriza-
ción del etileno se llevó a cabo seguidamente como en el
25 Ejemplo 1, excepto que se añadieron simultáneamente 203 mg
del cloruro de magnesio así obtenido, desmenuzado indepen-
dientemente, 27,5 ml de tetracloruro de titanio y 3 milimo-
les de triisobutilaluminio, y el tiempo de polimerización
se extendió a 2 horas. No se formó un polímero, sin embargo
30 (Comparación 2).

384813



Además, en lugar del cloruro de magnesio, se introdujeron en un molino de bolas y se desmenuzaron conjuntamente, en condiciones idénticas a las del Ejemplo 1, 66,5 gramos (0,487 moles) de cloruro de zinc anhidro (producido por Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japón), cuya anchura media de pico del espectro de difracción de rayos X era 0,17^o en el plano de (1,1,2), que se presecó a 200^o-250^oC durante 4 horas, y 4 ml (0,035 moles) de tetracloruro de titanio en un molino de bolas y se desmenuzaron conjuntamente en condiciones idénticas a las del Ejemplo 1. El componente catalítico sólido bruto así obtenido se lavó con hexano y se secó a presión reducida durante 2 horas. La cantidad de compuesto de titanio fijada fue de 4,0 mg basada en átomos de titanio por gramo del componente catalítico sólido purificado, cuya anchura media de pico fue 0,23. Excepto que se utilizaron 200 mg del componente catalítico sólido purificado desmenuzado conjuntamente, anteriormente citado, y 3 milimoles de triisobutilaluminio, y que el tiempo de polimerización se extendió a 2 horas, el experimento se llevó a cabo como en el Ejemplo 1 con el fin de polimerizar etileno. Sin embargo, no se obtuvo cantidad práctica alguna de polímero (Comparación 3).

Por otra parte, en lugar de cloruro de magnesio, se pusieron en un molino de bolas 455 g de cloruro de calcio anhidro (producido por Wako Pure Chemical Industries), cuya anchura media de pico del espectro de difracción de rayos X era 0,22 en el plano de (2,1,1), que se presecaron durante 3 horas a 300^o-400^oC en corriente de nitrógeno, y 453 ml de tetracloruro de titanio. Se pulverizaron conjuntamente en las mismas condiciones indicadas en el Ejemplo 1. La

384813



Cantidad de compuesto de titanio contenida por gramo del componente catalítico sólido fue 7,9 mg basada en átomos de titanio, cuya anchura media de pico era 0,30. La polimerización de etileno se llevó a cabo exactamente del mismo modo que se han indicado en el Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 210 mg del componente catalítico sólido pulverizado conjuntamente y 3 milimoles de triisobutilaluminio y que el tiempo de polimerización se prolongó a 2 horas. Apenas se observó formación alguna de polímero (Ejemplo Comparativo 4).

Los resultados obtenidos en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos Comparativos 1 a 4 se muestran en la Tabla 1 a continuación. La tabla muestra también los resultados obtenidos en el denominado Control 1, en el cual la polimerización se realizó en las mismas condiciones indicadas en el Ejemplo 1 utilizando un catalizador compuesto de tetracloruro de titanio y triisobutilaluminio.



384813

384813

Tabla 1

Condiciones comunes: Compuesto halogenado de transición.....Tetracloruro de titanio (A)
 Compuesto organometálico.....Triisobutilaluminio, 3 milimoles

Experimento	Componente catalítico de metal de transición				Tiempo de Polimerización (hr)	Polietileno		
	Soporte (B)	(B)/(A) en el momento del desmenuzamiento conjunto (proporción molar)	Condiciones de Preparación	Cantidad de Ti Utilizada en la polimerización (mg)		Rendimiento (g)	Peso molecular (millares)	Actividad de Polimerización Específica (g/mmol.hr.atm)
Ejemplo 1	MgCl ₂	18,8	desmenuzado conjuntamente en condiciones normales	1,05	1	30	3320	4800
Comparación 1	idem	-	adsorbido sin desmenuzamiento	0,01	2	-	-	-
idem 2	idem	-	MgCl ₂ desmenuzado sólo en condiciones normales	3,84	2	110	37	98
idem 3	ZnCl ₂	13,9	como en el Ejemplo 1	0,8	2	-	-	-
idem 4	CaCl ₂	9,7	idem	1,66	2	-	-	-
Control 1	ninguno	-	-	9,6	2	-	-	-

384813

Table

Condiciones comunes: Compuesto halogenado de transición...
 Compuesto organometálico.....

Experimento	Componente catalítico de metal de transición			
	Soporte (B)	(B)/(A) en el momento del desmenuzamiento conjunto (proporción molar)	Condiciones de Preparación	Cantidad Ti Utilizada en la polimerización (mg)
Ejemplo 1	MgCl ₂	18,8	desmenuzado conjuntamente en condiciones normales	1,0
Comparación 1	idem	-	adsorbido sin desmenuzamiento	0,0
idem 2	idem	-	MgCl ₂ desmenuzado sólo en condiciones normales	3,8
idem 3	ZnCl ₂	13,9	como en el Ejemplo 1	0,8
idem 4	CaCl ₂	9,7	idem	1,6
Control 1	ninguno	-	-	9,6



384813

Tabla 1

de transición.....Tetracloruro de titanio (A)
ico.....Triisobutilaluminio, 3 milimoles

de transición		Tiempo de Polimerización (hr)	Polietileno			
as de ón	Cantidad de Ti Utilizada en la polimerización (mg)		Rendimiento (g)	Peso molecular (millares)	Actividad de Polimerización Específica (g/mmol. hr.atm)	Productividad (g/g. hr.lt)
onjun ndi - es	1,05	1	240	30	3320	4800
to	0,01	2	trazas	-	-	-
za- ndi es	3,84	2	19,6	110	37	98
temp lo 1	0,8	2	trazas	-	-	-
	1,66	2	idem	-	-	-
	9,6	2	0,5	-	-	-

384813



Ejemplo 2 y Comparaciones 5, 6

5 Se pusieron en un molino de bolas 35,2 gramos del
cloruro de magnesio anhidro secado del Ejemplo 1 y 3,1 gra
mos de tricloruro de titanio H ("H" indica que este compues
to ha sido obtenido por el método de reducción con hidróge
no) producido por Stauffer Chemical Company, EE.UU., y se
desmenuzaron conjuntamente durante 38 horas en las condicio
nes normales. El contenido de compuesto de titanio por gra
mo del componente catalítico sólido resultante fue 24,0 mg
10 basado en átomos de titanio. La anchura media de pico del
espectro de difracción de rayos X de este catalizador sólido
de cloruro de magnesio después del tratamiento de desme
nuzamiento conjunto fue de $0,29^\circ$.

15 Se utilizaron 200 mg del componente catalítico sólido
desmenuzado conjuntamente y 3 milimoles de triisobutil
aluminio, y se llevó a cabo la polimerización del etileno
durante 2 horas. El polietileno así obtenido tenía una den
sidad aparente de $0,20 \text{ g/ml}$ y su índice de fusión era $16,0$.
La actividad de polimerización específica era 328 g/mili-
20 mol.h.atm .

A fines de comparación, en lugar de cloruro de
magnesio, se introdujeron en un molino de bolas $77,1 \text{ g}$ de
cloruro de calcio anhidro cuya anchura media de pico del es
pectro de difracción de rayos X era $0,22^\circ$ en el plano de
25 $(2,1,1)$ (producido por Wako Pure Chemical Industries Ltd.),
presecado durante 3 horas en corriente de nitrógeno a 300° -
 400°C y $8,4 \text{ g}$ de tricloruro de titanio A ("A" indica que
este compuesto se obtuvo por el método de reducción con alu
minio) producido por Stauffer Chemical Company, EE.UU., y
30 se desmenuzaron conjuntamente en condiciones idénticas de

384813



desmenuzamiento conjunto a las del Ejemplo 2. El contenido de compuesto de titanio por gramo del componente catalítico sólido era 120 g basado en los átomos de titanio, cuya anchura media de pico era de 0,41^º. Utilizando 41 mg del com
5 ponente catalítico sólido desmenuzado conjuntamente, así ob
tenido, y 3 milimoles de triisobutilaluminio, se llevó a ca
bo la polimerización del etileno operando exactamente como en el Ejemplo 1, pero el rendimiento de polímero fue escaso (Comparación 5).

10 Además, con fines de comparación, el tricloruro de titanio H de Stauffer Chemical Company utilizado en el Ejemplo 2 se puso en el molino de bolas solo y se desmenuzó independientemente en condiciones exactamente iguales a las del Ejemplo 2. Comparado con la anchura media de pico antes
15 del desmenuzamiento, no hubo cambio alguno sustancial en la misma a consecuencia del tratamiento de desmenuzamiento.

Utilizando 45,8 mg del tricloruro de titanio des
menuzado independientemente y 3 milimoles de triisobutilalu
20 minio, se llevó a cabo la polimerización del etileno duran
te 2 horas operando exactamente como en el Ejemplo 2. La densidad aparente de 1 polietileno resultante fue 0,19 g/ml y la actividad de polimerización específica fue 52 g/mmol.
h.atm (Comparación 6).

Los resultados obtenidos en el Ejemplo 2 anterior,
25 y en las Comparaciones 5 y 6 se muestran juntos en la Tabla 2. Se presentan también los resultados del Control 2, que es un experimento en el que la reacción de polimerización se llevó a cabo en condiciones idénticas a las del Ejemplo 2, utilizando un catalizador constituido por tricloruro de
30 titanio solo y triisobutilaluminio.

384813

384813



Tabla 2

Condiciones comunes: Compuesto halogenado de metal de transición.....Tricloruro de titanio H (A')

Compuesto organometálico.....Triisobutileluminio, 3 mmoles.

Temperatura de polimerización.....90°C

Tiempo de polimerización.....2 horas

Experimento	Componente catalítico de metal de transición				Poliétileno		
	Soporte (B)	(P)/(A') en el momento del desmenuzamiento conjunto (proporción molar)	Condiciones de Preparación	Cantidad de Ti utilizada en la polimerización (mg)	Rendimiento (g)	Índice de Fusión	Actividad de Polimerización (g/mmol. hr.atm)
Ejemplo 2	MgCl ₂	18,4	desmenuzados con juntamente en condiciones normales	4,80	250	0,20	328
Comparación 5	CaCl ₂	12,8	como en el Ejemplo 2	4,91	trezas	-	-
idem 6	-	-	TiCl ₃ desmenuzado sólo en condiciones normales	45,8	328	10,4	52
Control 2	-	-	-	54,8	137	10,0	18

384813

Tabla 2

Condiciones comunes: Compuesto halogenado de metal de transición....
 Compuesto organometálico.....
 Temperatura de polimerización.....
 Tiempo de polimerización.....

Experimento	Componente catalítico de metal de transición			
	Soporte (B)	(B)/(A') en el momento del desmenuzamiento conjunto (proporción molar)	Condiciones de Preparación	Cantidad Ti utilizada en la polimerización (mg)
Ejemplo 2	MgCl ₂	18,4	desmenuzados conjuntamente en condiciones normales	4,80
Comparación 5	CaCl ₂	12,8	como en el Ejemplo 2	4,91
idem 6	-	-	TiCl ₃ desmenuzado sólo en condiciones normales	45,8
Control 2	-	-	-	54,8

384813



Tabla 2

e transición.....Tricloruro de titanio H (A')

.....Triisobutilaluminio, 3 mmoles.

.....90°C

.....2 horas

e transición		Polietileno		
de n	Cantidad de Ti utilizada en la poli- merización (mg)	Rendi- miento (g)	Índice de Fusión	Actividad de Polimerización Específica (g/mmol. hr.atm)
on jun di s	4,80	250	0,20	328
mplo 2	4,91	trazas	-	-
a- di s	45,8	328	10,4	52
	54,8	137	10,0	18



Ejemplos 3-6 y Comparaciones 7-9

Se polimerizó etileno operando como en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó tricloruro de titanio como compuesto halogenado del metal de transición y que se varió la proporción molar de cloruro de magnesio al compuesto halogenado del metal de transición en la realización del tratamiento de desmenuzamiento conjunto durante 120 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Los cambios en las anchuras medias de pico fueron los siguientes:

	<u>Inicial</u>	<u>Final</u>
Ejemplo 3	0,15 μ	0,35 μ
Ejemplo 4	0,15 μ	0,35 μ
Ejemplo 5	0,15 μ	0,31 μ
Ejemplo 6	0,15 μ	0,30 μ

A modo de comparación, se muestran también en la Tabla 3 los resultados de experimentos llevados a cabo de manera similar (Comparaciones 7-9) excepto que se utilizó cloruro de aluminio en lugar de cloruro de magnesio.



384813

384813

Table 3

Condiciones comunes: Compuesto halogenado de metal de transición.....Tricloruro de titanio H (A')
Compuesto organometálico.....Triisobutilaluminio, 3 mmoles.

Experimento	Componente catalítico de metal de transición desmenuzado conjuntamente						Poliétileno			
	SopORTE (B)	(B)/(A') en el momento del desmenuzamiento conjunto (porción molar)	Contenido de Ti por gramo de catalizador sólido desmenuzado conjuntamente (mg)	Cantidad de Ti utilizada en la polimerización (mg)	Rendimiento (g)	Peso molecular (millares)	Actividad de Polimerización Específica (g/mmol. hr.atm)	Productividad (g/g. hr.1t)		
Ejemplo 3	MgCl ₂	0,336	254	13,70	144	74	74,6	775		
idem 4	idem	0,970	193	14,65	152	74	70,8	755		
idem 5	idem	2,95	110	5,40	398	61	505	4060		
idem 6	idem	18,40	24,0	4,80	411	30	539	1030		
Comparación 7	AlCl ₃	1,04	161,4	9,36	64	88	46,9	550		
idem 8	idem	3,60	73,7	4,13	26	104	43,0	232		
idem 9	idem	15,2	22,4	4,48	6	-	-	-		

384813

Tabla 3

Condiciones comunes: Compuesto halogenado de metal de transición
 Compuesto organometálico.....

Experimento	Componente catalítico de metal de transición desmenuzado conjuntamente			
	Soporte (B)	(B)/(A') en el momento del desmenuzamiento conjunto (proporción molar)	Contenido de Ti por gramo de catalizador sólido desmenuzado conjuntamente (mg)	Cantidad de Ti utilizada en la polimerización (mg)
Ejemplo 3	MgCl ₂	0,336	254	13,70
idem 4	idem	0,970	193	14,65
idem 5	idem	2,95	110	5,40
idem 6	idem	18,40	24,0	4,80
Comparación 7	AlCl ₃	1,04	161,4	9,36
idem 8	idem	3,60	73,7	4,13
idem 9	idem	15,2	22,4	4,48

384813



Tabla 3

tal de transición.....Tricloruro de titanio H (A^v)
Triisobutilaluminio, 3 mmoles.

transición		Polietileno			
te					
Ti	Cantidad de Ti utilizada en la polimerización (mg)	Rendimiento (g)	Peso molecular (millares)	Actividad de Polimerización Específica (g/mmol. hr.atm)	Productividad (g/g. hr.lt)
3-	13,70	144	74	74,6	775
ado	14,65	152	74	70,8	755
	5,40	398	61	505	4060
	4,80	411	30	539	1030
	9,36	64	88	46,9	550
	4,13	26	104	43,0	232
	4,48	6	-	-	-

384813-901



Ejemplo 7

5 Se pusieron 500 g de cloruro de manganeso anhidro
producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., en un tu
bo de cuarzo y se presecaron durante 5 horas a 400°C en co
rriente de nitrógeno. La anchura media de pico del espectro
de difracción de rayos X del plano (003) del cloruro de man
ganeso anhidro así secado antes de su tratamiento de desme
nuzamiento conjunto fue de 0,11°. Se pusieron 27 g de este
cloruro de manganeso anhidro secado y 2,83 ml de tetracloru
10 ro de titanio en un molino de bolas y se desmenuzaron con
juntamente durante 47 horas en las condiciones normales de
desmenuzamiento conjunto. El componente catalítico sólido
bruto resultante se lavó con hexano y se secó a vacío. La
cantidad de compuesto de titanio fijada por gramo del cata
15 lizador sólido purificado así obtenida fue de 19 mg basada
en átomos de titanio. La anchura media de pico del espectro
de difracción de rayos X del plano (003) del componente ca
talítico sólido de cloruro de manganeso después del trata
miento de desmenuzamiento conjunto fue 0,22°.

20 Se polimerizó etileno durante 2 horas en las con
diciones de polimerización normales utilizando 186 mg del
componente catalítico sólido purificado anterior, desmenuza
do conjuntamente, y 3 mmoles de triisobutilaluminio. El ren
dimiento de polietileno fue 290 g y su índice de fusión fue
25 5,4. La actividad de polimerización específica fue 560
g/mmol.h.atm.

Ejemplo 8

30 Se pusieron 17,4 g del cloruro de magnesio anhi
dro secado del Ejemplo 1 y 1,7 g de tricloruro de titanio
AA producido por Toho Titanium Company, Japón ("AA" indica

384813



que el compuesto "A" definido anteriormente en esta memoria se activó por trituración) y se desmenuzaron conjuntamente durante 20 horas en las condiciones normales de desmenuzamiento conjunto. Se confirmó mediante polarografía que el contenido de compuesto de titanio por gramo del catalizador sólido resultante era 12,5 mg basado en átomos de titanio. La anchura media de pico del espectro de difracción de rayos X del plano (104) de los cristales de este catalizador sólido de cloruro de magnesio después del tratamiento de desmenuzamiento conjunto fue 0,24^o.

Se cargó un autoclave de 3 l con 1 l de hexano, 200 mg del componente catalítico sólido desmenuzado conjuntamente y 3 mmoles de triisobutilaluminio, después de lo cual la polimerización de etileno se llevó a cabo durante 2 horas en las condiciones de polimerización normales. El rendimiento del polietileno en polvo blanco fue 240 g, el peso molecular medio fue 50.000, y la actividad de polimerización específica fue 790 g/mmol.h.atm.

Ejemplo 9

Se pusieron 37,7 g del cloruro de magnesio anhidro secado del Ejemplo 1 y 3,8 g de dicloruro de titanio producido por Toho Titanium Company en un molino de bolas y se desmenuzaron conjuntamente durante 20 horas en las condiciones normales de desmenuzamiento conjunto. El contenido de compuesto de titanio por gramo del componente catalítico sólido resultante fue 34,3 mg basado en átomos de Ti. La anchura media de pico subsiguiente al tratamiento de desmenuzamiento conjunto fue 0,21^o.

Se utilizaron 200 mg del componente catalítico sólido, así desmenuzado conjuntamente, de cloruro de magnesio,

384813



y 3 mmoles de triisobutilaluminio, y se polimerizó etileno en las condiciones normales de polimerización. El polietileno así obtenido tiene una densidad aparente de 0,21 g/ml y un índice de fusión de 4,0. La actividad de polimerización específica fue 190 g/mmol.h.atm.

5

Ejemplo 10

Se pusieron 44,1 g del cloruro de magnesio anhidro secado del Ejemplo 1 y 15,4 moles de dibutoxidicloruro de titanio en un molino de bolas y se desmenuzaron conjuntamente durante 20 horas en las condiciones de desmenuzamiento conjunto normales, efectuando a continuación un lavado con hexano y secando después de ello para obtener un componente catalítico sólido. La cantidad de componente de titanio fijada por gramo del componente catalítico sólido fue 18,4 mg basada en átomos de Ti. La anchura media de pico después del tratamiento de desmenuzamiento conjunto fue 0,20 μ .

10

15

Se polimerizó etileno durante 2 horas en las condiciones de polimerización normales utilizando 200 mg del componente catalítico sólido anterior, desmenuzado conjuntamente, de cloruro de magnesio, y 3 mmoles. de triisobutilaluminio. El polietileno resultante tenía una densidad aparente de 0,24 g/ml y un índice de fusión de 19,8. La actividad de polimerización específica fue 830 g/mmol.h.atm.

20

25

Ejemplo 11

Se pusieron en un molino de bolas 52,4 g del cloruro de magnesio anhidro secado del Ejemplo 1 y 3 ml de tetracloruro de vanadio y se desmenuzaron conjuntamente durante 26 horas en las condiciones normales de desmenuzamiento, seguido ello por lavado con hexano y secado para obtener un

30

384813

31



componente catalítico sólido. La cantidad de compuesto de vanadio fijado por gramo del catalizador sólido fue 23 mg basada en átomos de vanadio. La anchura media de pico después del tratamiento de desmenuzamiento conjunto fue 0,182.

5 Se llevó a cabo la polimerización de etileno en las condiciones normales de polimerización utilizando 200 mg del componente catalítico sólido de cloruro de magnesio anterior, desmenuzado conjuntamente, y 3mmoles. de triisobutilaluminio. En cambio, el tiempo de polimerización utilizado en este caso fue una hora. El polietileno resultante
10 tenía una densidad aparente de 0,17 g/ml y un índice de fusión de 5,4. La actividad de polimerización específica fue 150 g/mmol.h.atm.

Ejemplos 12-18

15 Se utilizaron 50 mg del mismo componente catalítico sólido purificado obtenido en el Ejemplo 1 y 3 mmoles. de los diversos compuestos organometálicos indicados en la Tabla 4, y se llevó a cabo la polimerización de etileno durante una hora en las condiciones normales de polimerización para obtener polietileno, con los resultados que se muestran en la
20 Tabla 4.

27-3-73

- 35 -

384813



Tabla 4

Ejemplo	Compuesto organo metálico	Polietileno	
		Peso molecular (millares)	Actividad de Polimerización Específica (g/mmol.hr.atm)
12	Et ₃ Al	45	2200
13	Et ₂ AlCl	130	1200
14	EtAlCl ₂	284	300
15	(i-Bu) ₂ AlH	29	3200
16	Et ₂ Al(OEt)	250	200
17	EtAl(OEt)Cl	300	250
18	Bu ₂ Zn	34	3000

Et: radical etilo

i-Bu: radical isobutilo

Bu: radical butilo

Ejemplo 19

Se cargó un autoclave con 991 mg del mismo compo
nente catalítico sólido obtenido en el Ejemplo 2, 3 mmoles.
de cloruro de dietilaluminio y 1000 ml de hexano deshidrata
do, y se llevó a cabo la reacción de polimerización durante
3 horas a 65°C, con una presión de propileno de 7 kg/cm²
manom. Una vez terminada la reacción de polimerización, el
polipropileno resultante se lavó con una gran cantidad de
metanol y se secó después a vacío a 80°C durante 20 horas.
El rendimiento de polipropileno fue de 70 gramos, y la acti

384813



vidad de polimerización específica fue 7,1 g de polipropileno/mmol.h.atm.

Ejemplo 20

5 Se cargó un autoclave con 200 mg del mismo componente catalítico sólido purificado que se obtuvo en el Ejemplo 1, 3 mmoles. de triisobutilaluminio y 1 litro de hexano purificado. Después de introducir hidrógeno hasta alcanzar una presión de 3,5 kg/cm² manom., se introdujo una mezcla gaseosa etileno/propileno que contenía 1,5% en moles de propileno y se llevó a cabo la reacción de polimerización durante 2 horas a 70°C, mientras que se mantenía la presión en el interior del autoclave en 10 kg/cm² manom. El rendimiento del copolímero etileno/propileno fue 224 gramos, el índice de fusión fue 2,4, y el número de grupos metilo por cada 1000 átomos de carbono fue 4. La actividad de polimerización específica fue 209 g de EP/mmol.h.atm.

Ejemplo 21

20 Se repitió el Ejemplo 20 excepto que se utilizó una mezcla gaseosa etileno/1-buteno en lugar de la mezcla gaseosa etileno/propileno. El rendimiento del copolímero etileno/1-buteno resultante fue 253 g, su índice de fusión fue 3,0, y el número de grupos etilo por cada 1000 átomos de carbono fue 2. La actividad de polimerización específica fue 236 g/mmol.h.atm.

25 Ejemplo 22

30 Se cargó un autoclave de 2 litros, resistente a una presión de 100 kg/cm² manom., y equipado con un agitador magnético de tipo horizontal, con 1 litro de keroseno purgado con nitrógeno, 20 ml de 1-hexeno purificado y deshidratado (pureza 99%), 1 milimol/litro de trietilaluminio y

384813



100 mg/litro del componente catalítico sólido preparado en el Ejemplo 1. La reacción de copolimerización se llevó a cabo luego durante 1 hora a 140°C, después de añadir inicialmente hidrógeno hasta alcanzar una presión de 1 kg/cm² manom.

5 y mientras que se alimentaba continuamente etileno de tal manera que la presión total pudiera mantenerse en 40 kg/cm² manom. y teniendo en marcha el agitador a 250 rev. por min. Una vez que se anuló la presión del autoclave y se enfrió a la temperatura ambiente, el copolímero resultante se lavó a fondo con hexano y se secó a vacío durante 16 horas a 80°C. Se obtuvo un copolímero de buen color y que tenía un índice de fusión de 3,0 y una densidad de 0,942 g/ml, en una cantidad de 123 g. Un análisis de absorción en el infrarrojo indicó que la cantidad de grupos metilo basada en los grupos butilo era de 3,5 por cada 1000 átomos de carbono. La actividad de polimerización específica era 76 g/mmol.h.atm.

Ejemplos 23-28

Se desmenuzaron conjuntamente 47,2 g del cloruro de magnesio anhidro secado del Ejemplo 1 y 2,90 ml de tetracloruro de titanio en un molino de bolas en las condiciones normales de desmenuzamiento conjunto y después del tiempo de desmenuzamiento conjunto de 6, 15 y 20 horas se retiró, en cada ocasión, aproximadamente 1 g del componente catalítico sólido bruto. Las porciones así retiradas se designaron a, b y c, respectivamente.

A continuación, una parte de cada uno de los componentes catalíticos sólidos brutos a, b y c se lavó con hexano y se secó para obtener los componentes catalíticos sólidos purificados a', b' y c'.

Cada uno de los componentes catalíticos secados

384813

31



a, a', b, b', c y c' obtenidos como se ha descrito anteriormente en esta memoria, se utilizó en una cantidad de 200 mg con 3 mmoles. de triisobutilaluminio y se llevó a cabo la polimerización del etileno durante 2 horas en las condiciones normales de polimerización para preparar polietileno, con los resultados indicados en la Tabla 5.

27-3-73

- 39 -

384813



384813

Tabla 5

Ejemplo	Componente catalítico de metal de transición					Poliétileno	
	Componente catalítico sólido	Tiempo de desmenuzamiento conjunto (hr)	Contenido de Ti por gramo de catalizador sólido (mg)	Anchura media de pico	Rendimiento (g)	Actividad de polimerización específica (g/mmol. hr.atm)	
23	a	6	24	0,14 ^a	126	190	
24	a'	6	2,5	0,14 ^a	51	740	
25	b	15	24	0,23 ^a	204	310	
26	b'	15	11	0,24 ^a	210	700	
27	c	20	24	0,27 ^a	227	340	
28	c'	20	15	0,28 ^a	343	830	

384813

Tabla 5

Ejemplo	Componente catalítico de metal de tran		
	Componente catalítico sólido	Tiempo de desmenuzamiento conjunto (hr)	Contenido de Ti por gramo de catalizador sólido (mg)
23	a	6	24
24	a'	6	2,5
25	b	15	24
26	b'	15	11
27	c	20	24
28	c'	20	15



384813

Tabla 5

de metal de transición		Polietileno		
to	Contenido de Ti por gramo de catalizador sólido (mg)	Anchura media de pico	Rendimiento (g)	Actividad de polimerización específica (g/mmol. hr.atm)
	24	0,14 ^o	126	190
	2,5	0,14 ^o	51	740
	24	0,23 ^o	204	310
	11	0,24 ^o	210	700
	24	0,27 ^o	227	340
	15	0,28 ^o	343	830

384813



Ejemplo 29

Se llevó a cabo la polimerización del etileno durante 1 hora operando como en el Ejemplo 1, a una presión de etileno de 3,5 kg/cm² manom. pero sin adición de hidrógeno. El polietileno resultante tenía un peso molecular medio de 500.000, y la actividad de polimerización específica era de 6200 g/mmol.h.atm.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el 24 de Octubre de 1.969, bajo el Nº 84624/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15

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:

1.- Un procedimiento para la polimerización de olefinas, caracterizado porque comprende polimerizar o copolimerizar olefinas en un disolvente hidrocarbonado inerte en presencia de un catalizador que consiste en un componente catalítico de compuesto organometálico y en un componente catalítico sólido de compuesto halogenado de metal de transición obtenido por el desmenuzamiento mecánico conjunto vigoroso de un compuesto halogenado de metal de transición y de un soporte seleccionado del grupo que consiste en halogenuro de magnesio y halogenuro de manganeso.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

Mc

384813-9



ción 1, caracterizado porque la cantidad utilizada de dicho soporte es de al menos 0,5 moles por cada mol de dicho compuesto halogenado de metal de transición.

5 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad utilizada de dicho soporte es de al menos 1 mol por cada mol de dicho compuesto halogenado de metal de transición.

10 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad utilizada de dicho soporte es una cantidad superior a un mol pero no mayor a 500 moles por cada mol de dicho compuesto halogenado de metal de transición.

15 5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho soporte es secado para eliminar desde él la humedad adsorbida, antes de someter dicho soporte al tratamiento de desmenuzamiento conjunto.

20 6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente catalítico sólido de compuesto halogenado de metal de transición obtenido de dicho tratamiento de desmenuzamiento conjunto es lavado con un disolvente hidrocarbonado inerte.

25 7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho compuesto halogenado de metal de transición es un compuesto halogenado de un metal seleccionado del grupo que consiste en titanio y vanadio.

30 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque dicho compuesto halogenado de metal de transición es un compuesto seleccionado del grupo

ME

384813



5 que consiste en tetracloruro de titanio, tetrabromuro de ti-
tanio, monoetoxi-tricloruro de titanio, dibutoxi-dicloruro
de titanio, oxidicloruro de titanio, tetracloruro de vana-
dio, oxitricloruro de vanadio, tricloruro de titanio, diclo-
ruro de titanio y tricloruro de vanadio.

10 9.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi-
caciones 1 a 7, caracterizado porque dicho componente cata-
lítico de compuesto organometálico es un compuesto organome-
tálico de un metal seleccionado del grupo que consiste en
aluminio y zinc.

15 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 9, caracterizado porque dicho componente catalítico
de compuesto organometálico es un compuesto seleccionado
del grupo que consiste en los compuestos que tienen las fórm-
ulas R_3Al , R_2AlX , $RAlX_2$, $R_2Al(OR)$, $RAl(OR)X$, R_3AlX_3 y
20 R'_2Zn , en que R es un radical seleccionado de la clase que
consiste en un radical alcohilo de 1 a 6 átomos de carbono
y un radical arilo de 6 a 10 átomos de carbono, X es un
miembro seleccionado de hidrógeno y halógeno, y R' es un ra-
dical alcohilo de 1 a 6 átomos de carbono, los cuales R o
25 X, cuando están contenidos en una pluralidad, pueden ser
iguales o diferentes respectivamente.

30 11.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi-
caciones 1 a 10, caracterizado porque dicho componente cata-
lítico sólido de componente halogenado de metal de transi-
ción se utiliza en una cantidad que oscila entre 0,001 y 1
gramo por cada litro de dicho disolvente hidrocarbonado iner-
te, y porque dicho componente catalítico de compuesto orga-
nometálico se utiliza en una cantidad que oscila entre 0,05
y 10 milimoles por cada litro de dicho disolvente.

ME

384813



5 12.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicha reacción de polimerización o de copolimerización se lleva a cabo a una temperatura de 20-300°C y a un margen de presiones desde la presión atmosférica normal hasta 100 kg/cm².

13.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicha olefina es al menos una elegida a partir de olefinas C₁ - C₆.

10 14.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicha olefina se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 4-metil-1-penteno.

15 15.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho soporte es un miembro elegido del grupo consistente de cloruro de magnesio y cloruro de manganeso.

16.- Un procedimiento para la polimerización de olefinas.

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

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

Madrid, 29 de Julio de 1970

P.A.

Attestado en el Registro de Patentes de España
Por el Registrador
[Handwritten Signature]

[Handwritten initials]