

400638

P.- 50.354

Int. Cl.²: C08F

2386 S/JdB



15

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

~~CLASE~~ _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR O COPOLIMERIZAR UNA O MAS α -OLEFINAS, OPCIONALMENTE CON UNO O MAS HIDRO-CARBUROS POLI-INSATURADOS"

(Clase Internacional C08f)

23.3.72

- 1 -

400638

-5



La invención se refiere a un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas en un agente de distribución líquido y/o un monómero líquido y en presencia de un catalizador preparado por activación del producto de reacción de un compuesto de titanio tetravalente y/u otro compuesto de un metal de transición, en particular un compuesto de vanadio, y un compuesto organometálico con un compuesto de organoaluminio.

En la Patente Británica 1.251.177 se describe un procedimiento para la polimerización de olefinas a temperaturas superiores a 110° C, en presencia de un sistema de catalizador obtenido utilizando como compuesto organometálico que se hace reaccionar con un compuesto de titanio y/u otro compuesto de un metal de transición, un compuesto de organoaluminio, así como un compuesto de organomagnesio. La polimerización se lleva a cabo a temperaturas elevadas de tal manera que se obtenga una solución del polímero en el agente de distribución. Los componentes del catalizador se añaden, uno tras otro o simultáneamente, a un agente de distribución que está saturado con monómero y que se calienta a temperaturas superiores a 100° C.

Por la Patente de los EE.UU. 3.392.159, se sabe que el orden en que se añaden los componentes del catalizador, puede ejercer una influencia extremadamente notable por lo que se refiere a las propiedades finales del sistema de catalizador. Particularmente, la actividad se ve notablemente influenciada por dicho orden. Cuando se añade el compuesto de organomagnesio al compuesto de titanio, se obtienen catalizadores cuyas actividades exceden en algunos grados de magnitud a las de los sistemas de catali-



zador preparados por adición del compuesto de titanio al compuesto de organomagnesio.

El fin de la presente invención es proporcionar un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas en presencia de catalizadores de tipo Ziegler, dando rendimientos muy altos de polímero. En particular, rendimientos tan altos que puede ser innecesaria la eliminación de cenizas del polímero. Ventajas adicionales se describirán en esta memoria descriptiva.

De acuerdo con la invención, la polimerización se lleva a cabo en un agente líquido de distribución y/o en un monómero líquido en presencia de un catalizador preparado - y esto constituye la característica fundamental - haciendo reaccionar un compuesto halogenado de aluminio que tiene la fórmula general R_mAlX_{3-m} , donde R representa un grupo hidrocarbilo con 1 a 30 átomos de carbono y X representa un átomo de halógeno, y donde m es un número inferior a 3 con un compuesto de organomagnesio y haciendo reaccionar subsiguientemente dicha mezcla de reacción con un compuesto de titanio tetravalente y/u otro compuesto de un metal de transición, en particular un compuesto de vanadio, y, si se desea, separando por lavado y/o calentando la suspensión de catalizador formado después de la reducción de al menos una cantidad principal del compuesto de titanio tetravalente y/u otro compuesto de un metal de transición, en particular un compuesto de vanadio y, subsiguientemente, activando dicho sistema de catalizador con un compuesto de organoaluminio antes de y/o durante la polimerización. Este compuesto de organoaluminio se selecciona generalmente de entre el grupo constituido por alu-

400638

-5



minio-trialcohilos, haluros de alcohol-aluminio, e hidru-
ros de alcohol-aluminio. En lugar de grupos alcohol, se
pueden fijar al aluminio también uno o más radicales de
hidrocarburos insaturados.

5 Como compuestos de aluminio con la fórmula ge-
neral $R_m AlX_{3-m}$, se pueden utilizar compuestos con 1, 2 o 3
átomos de halógeno en la molécula, en los cuales no es ne-
cesario que todos los átomos de halógeno sean iguales. Pre-
feriblemente se utilizan bromuros o cloruros y, más parti-
10 cularmente, los cloruros. El grupo o grupos hidrocarbilo
representados por R pueden ser grupos hidrocarbonados sa-
turados o grupos hidrocarbonados mono- o poli-insaturados,
tales como grupos alcohol, grupos arilo, grupos cicloal-
cohol, grupos aralcohol, grupos alqueno o grupos alca-
15 dienilo. Estos grupos representados por R pueden ser igua-
les o diferentes. Preferiblemente, son grupos alcohol,
más particularmente grupos alcohol con 1 a 4 átomos de
carbono y, todavía más preferiblemente, grupos etilo o
isobutilo. Se pueden utilizar como tales cloruro de alu-
20 minio o bromuro de aluminio, pero también compuestos ta-
les como dicloruro de mono-etil-aluminio, sesqui-cloruro
de etil-aluminio y cloruro de di-etil-aluminio y, por su-
puesto, los compuestos correspondientes con otros grupos
alcohol. Señaladamente son particularmente apropiados
25 los compuestos correspondientes de isobutil-aluminio. Se
puede partir de mezclas de compuestos que tengan la fórmu-
la arriba indicada, en cuyas mezclas, por ejemplo, se pue-
den incorporar incluso compuestos de tri-alcohol-aluminio,
con tal que la composición media satisfaga la fórmula arri-
30 ba indicada. Preferiblemente, el valor de m en la fórmula
arriba indicada es inferior a 2,5.



Los compuestos de organomagnesio a utilizar para la preparación de los presentes sistemas de catalizador son compuestos que contienen al menos un grupo hidrocarbilo unido directamente al magnesio por un átomo de carbono. Preferiblemente, están presentes dos grupos unidos de este modo por cada átomo de magnesio. No es necesario que ambos grupos sean iguales. El grupo hidrocarbilo es un grupo alcoholilo, arilo, cicloalcoholilo, aralcoholil-alcadienilo, o alquenilo. Generalmente, el número de átomos de carbono en el grupo hidrocarbonado está comprendido entre 1 y 30 inclusive, si bien esto no es limitativo. Ejemplos de compuestos de magnesio adecuados para el presente procedimiento son dietil-magnesio, dipropil-magnesio, diisopropil-magnesio, dibutil- ó isobutil-magnesio, etc., así como también didecil-magnesio y didodecil-magnesio, dicicloalcoholil-magnesio con grupos cicloalcoholilo iguales o diferentes que tienen de 3 a 12 átomos de carbono y preferiblemente 5 ó 6 átomos de carbono. Asimismo, pueden estar unidos al magnesio un grupo alcoholilo y un grupo cicloalcoholilo. De entre los compuestos aromáticos de magnesio es particularmente adecuado el difenil-magnesio, aun cuando se pueden utilizar sin inconveniente alguno otros compuestos, tales como ditolil- y dixilil-magnesio, así como arilos de magnesio que comprenden grupos arilo constituidos por 2 ó más núcleos aromáticos, condensados o no condensados. De los compuestos de dihidrocarbilo-magnesio arriba mencionados, un grupo puede haber sido sustituido total o parcialmente por otro grupo, por ejemplo un átomo de halógeno o un grupo oxi-hidrocarbilo.

30

Preferiblemente, se utiliza un dialcoholil-magnesio

400638



con 1 a 4 átomos de carbono por cada grupo alcoholo, y más particularmente dibutil-magnesio.

Los compuestos de organomagnesio se pueden preparar de una manera conocida por sí misma, por ejemplo a partir de los denominados compuestos de Grignard (véase por ejemplo, "Organometallic Compounds", Vol. 1, G.E. Coates, M.L.H. Green y K. Wade; "Organometallverbindungen" F. Runge). Tales compuestos de Grignard se preparan, generalmente, haciendo reaccionar magnesio con haluros orgánicos en solución etérea, pero es también conocida la realización de dicha reacción en un medio hidrocarburado en ausencia de éteres. La presencia de éteres en la preparación de los compuestos de Grignard es menos favorable para la preparación de los compuestos de magnesio que han de utilizarse en el presente procedimiento, debido a que se obtienen sistemas de catalizador menos activos. Los éteres forman complejos con el magnesio y no se pueden eliminar por completo. Incluso después de calentar los compuestos de Grignard a vacío, están todavía presentes en los compuestos del magnesio trazas de los éteres. Por consiguiente, es particularmente ventajoso emplear soluciones de compuestos de organo-magnesio en disolventes inertes, preparándose las soluciones de acuerdo con el procedimiento de la Solicitud de Patente de los Países Bajos Números 69.08526.

Como compuesto de titanio, se prefieren haluros, alcóxidos o mezclas de los mismos, siendo particularmente preferido el cloruro. En adición al compuesto de titanio tetravalente, pueden estar presentes pequeñas cantidades de compuestos de titanio trivalente. Si se utilizan mez-



5 clas, generalmente, los componentes de tales mezclas no
están sujetos a limitaciones. Cualquier haluro o alcóxido
o cualquier compuesto mixto que pueda ser utilizado como
tal, puede emplearse también junto con otros. Ulteriormente,
el yoduro de titanio, que generalmente no se utiliza
como tal, puede estar presente en general en cantidades
menores. En ciertos casos se ha apreciado que este com-
puesto ejerce una influencia favorable sobre las propie-
dades del polímero. Junto al o en lugar del compuesto de
10 titanio, se pueden utilizar también compuestos de otros
metales de transición, por ejemplo de vanadio, molibdeno,
zirconio, o cromo, tales como VCl_4 , $VOCl_3$, dicloruros de
dialcoxi-vanadio, $MoCl_5$, $ZrCl_4$ y acetilacetato de cromo,
siendo preferidos los compuestos de vanadio.

15 Preferiblemente, se utilizan soluciones de com-
puestos de organo-magnesio para la preparación de los sis-
temas de catalizador del presente procedimiento, como se
ha explicado ya arriba. Estas soluciones se mezclan des-
pués con un compuesto de aluminio que tenga la fórmula
20 arriba mencionada. Aunque muchos de estos compuestos de
aluminio son líquidos, usualmente es deseable emplear so-
luciones de los mismos en disolventes inertes, con el fin
de obtener un producto de reacción que se pueda manipular
con facilidad y sea todavía perfectamente agitable.

25 Las cantidades de compuestos de aluminio y mag-
nesio deben elegirse preferiblemente de tal manera que la
proporción molar X:Mg sea como mínimo de 0,01. La propor-
ción X:Mg puede ser sustancialmente mayor. En general, no
presenta ventaja alguna el empleo de valores superiores a
30 100. La proporción X:Mg está comprendida preferiblemente

400638



entre 0,2 y 10.

5 Por medio de las denominadas valoraciones de
microondas, en las que se valora el compuesto de organo-
aluminio con soluciones de dibutil-magnesio, se ha demos-
trado que tiene lugar una reacción entre los compuestos de
aluminio y de magnesio. El mecanismo de la reacción no
está claro. Parecen existir diferentes puntos de equiva-
lencia, para proporciones de halógeno a magnesio 1 y 3,
y muy probablemente también para una proporción de haló-
10 geno a magnesio de 2. Para proporciones de halógeno a mag-
nesio de aproximadamente 2, las curvas de valoración pre-
sentan una configuración particularmente irregular, obser-
vándose desviaciones acusadas con respecto a las líneas
obtenidas por extrapolación de las curvas de valoración
15 para valores más pequeños o mayores de las proporciones
de halógeno a magnesio. El método de las valoraciones de
microondas ha sido descrito por E.H. Adema y J. Schrama
en Anal. Chem. 37 (1965) 225.

20 Generalmente, se forma un precipitado en la
reacción entre los compuestos de aluminio y de magnesio.
Preferiblemente, se agita la mezcla de reacción hasta que
se ha completado la conversión, después de lo cual se mez-
cla con el compuesto de titanio tetravalente, más parti-
cularmente tetracloruro de titanio. Se pueden añadir co-
25 mo tales compuestos líquidos de titanio, por ejemplo tetra-
cloruro de titanio, si bien éstos se pueden diluir tam-
bién con un disolvente inerte primeramente. Como se ha
explicado anteriormente, además del compuesto de titanio
o en lugar del mismo, se pueden utilizar otros compuestos
30 de metales de transición. La proporción molar de magnesio



+ aluminio a titanio puede variar dentro de amplios límites. Esta proporción no tiene límite superior, si bien no presente ventaja alguna, en general, el empleo de una cantidad en exceso demasiado grande de magnesio + aluminio y, desde un punto de vista económico, esto irá pronto acompañado por claras desventajas. Por regla general, por tanto, la proporción mencionada no será superior a 100. Preferiblemente, la proporción está comprendida entre 0,1 y 10, y más particularmente entre 0,5 y 5.

10 Los sistemas de catalizador de acuerdo con la invención se pueden utilizar para la polimerización de etileno así como de propileno, buteno, penteno, hexeno, 4-metil-penteno y otras alfa-olefinas con 3 átomos de carbono como mínimo, pero también en mezclas de las mismas.

15 Se pueden utilizar también en la copolimerización de una o más alfa-olefinas con compuestos poli-insaturados. Dentro del alcance de la invención, son posibles diversas realizaciones de la preparación de catalizador. Por ejemplo, el mezclado del compuesto de titanio con el producto de reacción de los compuestos de aluminio y magnesio, añadiéndose generalmente el compuesto de titanio gota a gota a este producto de reacción, puede tener lugar a la temperatura ambiente, pero también a temperaturas más altas o más bajas. La reducción de los compuestos de titanio

20 se puede efectuar a temperaturas de hasta aproximadamente 100° C. En tal caso, sin embargo, los catalizadores obtenidos son escasamente estereoespecíficos; son perfectamente utilizables para la polimerización de etileno, pero han de considerarse menos favorables para la mayoría de las polimerizaciones de olefinas que tengan al menos 3 áto-

30

400638



mos de carbono. Por consiguiente, en muchos casos será
preferible utilizar catalizadores preparados por mezclado
del compuesto de aluminio + magnesio con el compuesto de
titanio a temperaturas más bajas, y preferiblemente a tem-
5 peraturas inferiores a 0°C. Esto, por una parte, aumenta-
rá la estereoespecificidad, mientras que, por otra parte,
parece ser que se pueden obtener entonces partículas de
catalizador de una forma más regular, lo cual, a su vez,
da como resultado un polímero final que está constituido
10 también por partículas de forma regular. Además, se apre-
cia que esto hace aumentar frecuentemente la densidad apa-
rente, lo cual es extremadamente deseable en muchos casos.
Esta realización de la preparación del catalizador puede,
por tanto, resultar también ventajosa en la polimeriza-
15 ción del etileno.

Si el compuesto de titanio se mezcla y se deja
reaccionar con el producto de reacción de los compuestos
de aluminio y magnesio, se obtiene una suspensión de ca-
talizador. La parte sólida se puede separar del líquido
20 y de los productos de reacción disueltos en el mismo,
después de lo cual, si se desea, el producto sólido ais-
lado se puede separar por lavado con dispersante de nueva
aportación. Por último, la suspensión de los compuestos
de titanio reducidos, separados o no por lavado, se pue-
25 de calentar a temperaturas superiores a 150°C y preferi-
blemente superiores a 200°C, como resultado de lo cual se
aumenta adicionalmente la estereoespecificidad del catali-
zador.

La polimerización de las olefinas se lleva a cabo
30 ahora cargando un reactor con el catalizador y diluyendo



opcionalmente el mismo con el medio líquido en el que ha de llevarse a cabo la polimerización. En general, se añaden cantidades tales de catalizador que la concentración de titanio asciende a 0,001 - 10 milimoles por litro y preferiblemente a 0,01 - 1 milimol por litro. Este sistema de catalizador se puede activar luego por adición de un compuesto de organo-aluminio, después de lo cual se introduce monómero gaseoso o líquido. Se pueden preparar también copolímeros por introducción de una mezcla de monómeros, en la cual se pueden aplicar también monómeros poli-insaturados. Asimismo, durante la polimerización, se pueden añadir todavía compuestos activadores de organo-aluminio, tanto continuamente como de manera intermitente. Si se desea, se puede omitir la activación antes de la polimerización y activar únicamente durante la polimerización, o al contrario, pero se pueden aplicar también ambas activaciones. La polimerización se lleva a cabo a temperaturas inferiores al punto de fusión del polímero, con lo cual se obtiene una suspensión del polímero.

Como dispersante, tanto en la preparación del catalizador como en la realización de la polimerización, se puede utilizar cualquier líquido que sea inerte al sistema de catalizador, por ejemplo uno o más hidrocarburos alifáticos saturados, tales como butano, pentano, hexano, heptano, pentametilheptano o fracciones de aceites de petróleo; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno o tolueno, o hidrocarburos halogenados alifáticos o aromáticos, por ejemplo tetracloroetileno. La polimerización se puede llevar a cabo también en monómero líquido, o en monómero que se encuentre en la fase fluida supercrí-

400638

-5 A



5 tica. La suspensión de polímero obtenida en la polimerización se puede tratar de una manera conocida en sí misma, según la cual el catalizador se desactiva primeramente, después de lo cual se pueden extraer los residuos de catalizador con disolventes apropiados. En muchos casos, sin embargo, los catalizadores de acuerdo con la invención son tan activos que la cantidad de residuos de catalizador en el polímero, principalmente el contenido de titanio, es tan pequeña que ya no se considera necesaria la separación de los mismos por lavado.

10 La polimerización se puede llevar a cabo a la presión atmosférica, pero también a una presión elevada de hasta aproximadamente 2000 kg/cm², y puede ser discontinua, semicontinua o continua.

15 Cuando se lleva a cabo la polimerización a presión, los rendimientos de polímero pueden aumentarse adicionalmente, lo cual puede contribuir también a la preparación de un polímero que tenga contenido muy bajo de residuos de catalizador. Preferiblemente, la polimerización se efectúa a presiones comprendidas entre 1 y 100 kg/cm².

20 En el presente procedimiento, se pueden aplicar modificaciones que son conocidas por sí mismas. Por ejemplo, se puede controlar el peso molecular por adición de hidrógeno y otros agentes modificadores aplicados usualmente para este fin.

25 La polimerización puede llevarse a cabo en dos o más etapas. Se pueden disponer dos o más reactores en línea o en paralelo. Las condiciones de polimerización en dichos reactores pueden ser diferentes. Así, las com-



posiciones del catalizador, temperaturas, tiempos de permanencia, presiones, concentraciones de hidrógeno, etc. pueden diferir de un reactor al otro. Se pueden preparar polímeros que tengan una amplia distribución de pesos moleculares empleando en un reactor tales condiciones de operación como, por ejemplo, presión, temperatura y concentración de hidrógeno, que se produzca un polímero de peso molecular relativamente alto, mientras que en otro reactor las condiciones de operación empleadas sean tales que se produzca un polímero que tenga un peso molecular inferior.

Se ilustrará a continuación la invención con mayor detalle mediante los ejemplos que siguen, sin verse limitada, no obstante, a dichos ejemplos.

Ejemplo I

a. Preparación del catalizador

En un matraz de tres bocas provisto de agitador, refrigerante de reflujo y embudo de gotas, se mezclaron 8,2 ml de cloruro de dietil-aluminio (puro) y 70 ml de pentametil-heptano (PMH), manteniéndose el total bajo una atmósfera de nitrógeno puro. Posteriormente, se añadieron 47 ml de una solución 0,35 M de dibutil-magnesio en pentametil-heptano a 20°C, con lo cual se formó un precipitado fino.

Se enfrió esta mezcla a -60°C, después de lo cual se añadieron lentamente 19,1 ml de $TiCl_4$ en 20 ml de PMH mediante el embudo de gotas, volviéndose pardo el color de la mezcla de reacción. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzase lentamente la temperatura ambiente du-

400638

-5 ABR



rante una noche, agitándose mientras tanto.

A continuación, se calentó la mezcla a 210°C por espacio de 15 minutos, durante cuyo tiempo el color cambió de pardo a violeta.

5

Concentración de titanio: 0,96 moles/l.

b. Polimerización de propileno

10

Se cargó sucesivamente un reactor de 3 litros con 1,8 litros de nafta que tenía un intervalo de ebullición de 62 - 72°C y con una cantidad tal de la suspensión preparada de acuerdo con el ejemplo Ia que la concentración de compuestos de titanio ascendía a 1,67 milimoles de Ti/l. A continuación, se añadió cloruro de dietil-aluminio hasta una concentración de 3,33 milimoles/l.

15

La temperatura se ajustó a 65°C y se alimentó propileno al reactor a una presión parcial de 3 atm. abs.

Después de dejar que transcurriese la polimerización durante 1 hora, se obtuvo un rendimiento de 54 g de polipropileno (93% insoluble en el dispersante).

20

Ejemplo II

a. Preparación del catalizador

25

De una manera similar a la del ejemplo Ia, se mezclaron 13,7 ml de dicloruro de monoetil-aluminio con 20 ml de pentametil-heptano (PMH) a 20°C, después de lo cual se añadieron a esta mezcla 100 ml de dibutil-magnesio 0,33 M. Se enfrió la mezcla a -5°C, después de lo cual se añadieron gota a gota 11 ml de $TiCl_4$ en 21 ml de PMH.



Durante la noche, se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente, obteniéndose una suspensión parda de un compuesto de titanio. Concentración de titanio: 0,6 moles/l.

5

b. Polimerización de etileno

10

Se cargó sucesivamente un reactor de 3 litros con 1,8 litros de nafta que tenía un intervalo de ebullición de 62-72°C y con 3,6 milimoles (2 milimoles/l) de tri-isobutil-aluminio, después de lo cual se elevó la temperatura a 85°C. Subsiguientemente, la nafta se saturó en primer lugar con etileno y después se añadió una cantidad tal de la suspensión preparada en el ejemplo IIa que la concentración de titanio vino a ser de 0,3 milimoles/l.

15

Después de ello, se alimentó continuamente etileno a dicho reactor hasta una presión total de 3 atm-manométricas. Se añadió hidrógeno a la alimentación de etileno en tales cantidades que la concentración de hidrógeno en el reactor calculada con respecto a etileno más hidrógeno se mantuvo en 40%. El rendimiento, después de 1 hora de polimerización, fue de 795 g de polietileno por milimol de titanio, por hora y por atm. de presión de etileno.

20

25

Para fines de comparación, se polimerizó etileno con un catalizador similar al del ejemplo IIa, en el cual, sin embargo, en lugar de 13,7 ml de dicloruro de monoetil-aluminio se empleó una cantidad equivalente, a saber 17,4 ml, de trietil-aluminio, enfriando la mezcla a -60°C en lugar de -5°C.

30

El rendimiento fue sólo de 87 g.

Asimismo, para propósitos de comparación, se

400638



5 polimerizó etileno con una composición de catalizador que tenía la misma composición que la del ejemplo IIa, pero que, contrariamente al procedimiento del ejemplo IIa, se preparó combinando simultáneamente el dicloruro de monoetil-aluminio, el dibutil-magnesio y el tetracloruro de titanio en un reactor enfriado a -5°C .

10 El rendimiento ascendió a 360 g de polietileno, en comparación con el rendimiento de 87 g calculado por milimol de titanio, por hora y por atm. de presión de etileno.

Ejemplo III

a. Preparación del catalizador

15 De una manera similar a la del ejemplo IIa, se preparó una suspensión que contenía TiCl_3 , la cual se calentó subsiguientemente a 210°C durante 10 minutos. El color cambió del pardo al violeta. La suspensión se lavó 2 veces con PMH. Concentración de titanio: 0,6 milimoles/l.

b. Polimerización de buteno-1

20 Se transfirieron 400 ml de ciclohexano a un reactor de vidrio, que se saturaron luego con buteno-1, después de lo cual se añadieron sucesivamente una cantidad de la suspensión, preparada de acuerdo con el ejemplo IIIa, y que contenía 0,4 milimoles de TiCl_3 , y 2 milimoles de cloruro de dietil-aluminio. La polimerización se dió por terminada al cabo de 1 hora, y se aisló de la solución el polibuteno resultante. Se obtuvieron 4 g de



polibuteno-1. o sea, un rendimiento de 10 g de polibuteno-1 por milimol de Ti, por hora y por atmósfera de presión de buteno.

5 El contenido de producto isotáctico (determinado por extracción con éter) ascendió a 98%.

Ejemplo IV

a. Preparación del catalizador

10 Se suministra un frasco provisto de un agitador y un embudo de gotas, en atmósfera de nitrógeno puro, con 26,4 ml de una solución 2 M de dicloruro de monoetil-aluminio (CMEA) en nafta que tiene un intervalo de ebullición de 62-72°C. A 40°C, se añaden lentamente 44 ml de una solución 0,3 M de dibutil-magnesio (DBM) en nafta que tiene
15 un intervalo de ebullición de 62-72°C, con agitación, con lo que se forma un precipitado fino. Una vez que se ha completado la adición del dibutil-magnesio, se continúa la agitación a 40°C durante 20 minutos más. Seguidamente, se añaden, gota a gota, 2,5 ml de una solución 4 M de $TiCl_4$
20 en nafta que tiene un intervalo de ebullición de 62-72°C y, finalmente, el contenido se lleva a 100 ml con nafta que tiene un intervalo de ebullición de 62-72°C. La temperatura se mantiene en todo momento a 40°C y, una vez que se ha completado la adición del $TiCl_4$, se continúa la agitación
25 a 40°C durante 45 minutos más. La suspensión así obtenida contiene 528 milimoles/l de CMEA, 132 milimoles/l de DBM, 100 milimoles/l de $TiCl_4$, o productos de reacción de los mismos.

400638

F-5 ABR



b. Polimerización de etileno

5 La polimerización se lleva a cabo de la manera descrita en el ejemplo IIb, bien entendido que se aplica la composición de catalizador obtenida de acuerdo con el ejemplo IVa, una vez más en tales cantidades que la concentración de titanio asciende a 0,3 milimoles/l.

10 Al cabo de 1 hora de polimerización, el rendimiento asciende a 1.900 g de polietileno por milimol de titanio, por atm. de presión de etileno y por hora.

Ejemplo V

a. Preparación del catalizador

15 Se preparó el catalizador de acuerdo con el método descrito en el ejemplo IVa, teniendo en cuenta que solamente se utiliza la quinta parte de la cantidad de $TiCl_4$, con lo que la cantidad de titanio en la suspensión de catalizador asciende a 20 milimoles/litro.

20 b. Polimerización de etileno

25 Se lleva a cabo la polimerización de la manera descrita en el ejemplo IIb, teniendo en cuenta que se utiliza la composición de catalizador obtenida de acuerdo con el ejemplo Va, en una cantidad tal que la concentración de titanio asciende a 0,06 milimoles de Ti/l .

Al cabo de 1 hora de polimerización, el rendimiento asciende a 11.300 g de polietileno por milimol de titanio, por atm. de presión de etileno y por hora.

Ejemplo VIa. Preparación del catalizador

5 Se prepara el catalizador de acuerdo con el método descrito en el ejemplo IVa, teniendo en cuenta que como compuesto de aluminio se utiliza dicloruro de monoisobutil-aluminio (CMIBA), y que se duplica la cantidad de dibutil-magnesio. De esta manera, se obtiene una suspensión que contiene 528 milimoles/l de CMIBA, 264 milimoles/l de DBM y 100 milimoles/l de $TiCl_4$, o productos de
10 reacción de los mismos.

b. Polimerización de etileno

15 Se lleva a cabo la polimerización por dos procedimientos. De acuerdo con uno de los métodos, se efectúa la polimerización, como en el ejemplo IIb, utilizando el catalizador preparado de acuerdo con el ejemplo VIa y que se activa con 2 milimoles/l de triisobutil-aluminio, mientras que, de acuerdo con el segundo método, no se efectúa
20 activación alguna con triisobutil-aluminio, en tanto que se mantiene, por lo demás, las mismas condiciones de reacción.

25 Cuando se aplicó el catalizador activado, se obtuvieron 1.680 g de polietileno por cada milimol de titanio, por atm. de presión de etileno y por hora. En el caso del catalizador no activado, el rendimiento ascendió solo a 343 g de un polietileno que tenía una baja densidad aparente.

400638



Ejemplo VII

a. Preparación del catalizador

De acuerdo con el método descrito en el ejemplo
5 IVa, se preparó una suspensión de catalizador a 25° C que
contenia 528 milimoles/l de CMIBA, 132 milimoles/l de DBM
y 100 milimoles/l de $TiCl_4$ o productos de reacción de los
mismos.

b. Polimerización de etileno

10

Con aplicación de la suspensión de catalizador
preparada de acuerdo con el ejemplo VIIa, se polimerizó
etileno de acuerdo con el método del ejemplo IIb. El ren-
dimiento ascendió a 2.000 g. de polietileno por cada milimol
15 de titanio por atm. de presión de etileno y por hora.

Ejemplo VIII

a. Preparación del catalizador

Para fines de comparación, de acuerdo con el méto-
20 do descrito en el ejemplo IVa, se preparó una suspensión
de catalizador que contenia 528 milimoles/l de CMEA y 100
milimoles/l de $TiCl_4$ o productos de reacción de los mismos.

b. Preparación de polietileno

25

De acuerdo con el procedimiento descrito en el
ejemplo IIb, se polimerizó etileno con el catalizador prepa-
rado de acuerdo con el ejemplo VIIIa.

El rendimiento ascendió sólo a 190 g. de polieti-
leno por molimol de titanio, por atm. de presión de etileno
30 y por hora.

400638

-5



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 11 de Marzo de 1,971 con el número 7103232, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

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

15

1º.- Procedimiento para polimerizar o copolimerizar una o más alfa-olefinas, opcionalmente con uno o más hidrocarburos poli-insaturados, en un dispersante líquido y/o un monómero líquido y en presencia de un catalizador obtenido por adición, antes de y/o durante la polimerización, de un compuesto de organoaluminio al producto de reacción de un compuesto de titanio tetravalente y/u otro compuesto de un metal de transición, en particular un compuesto de vanadio y un compuesto organometálico, que comprende polimerizar en presencia de un catalizador preparado haciendo reaccionar un compuesto halogenado de aluminio de fórmula general $R_m AlX_{3-m}$ en la cual los símbolos R son iguales o diferentes, representando cada uno de ellos un grupo hidrocarbilo con 1 a 30 átomos de carbono, y en la cual cada uno de X representa un átomo de halógeno y m es un número entero o una fracción inferior a 3 con un compuesto de organomagnesio y mezclando subsiguientemente dicha mezcla

20

25

30

23.3.72

400638



de reacción con un compuesto de titanio tetravalente y/u otro compuesto de un metal de transición y, si se desea, separando por lavado y/o calentando la suspensión de catalizador formada después de la reducción de al menos una cantidad principal del compuesto de titanio tetravalente, y/u otro compuesto de un metal de transición, en particular un compuesto de vanadio, y activándose dicho producto de reacción, antes de y/o después de haberse introducido en la zona de polimerización, con un compuesto de organoaluminio.

10 2º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica una proporción molar de aluminio + magnesio a titanio u otro metal de transición inferior a 100.

15 3º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica una proporción de aluminio + magnesio a titanio u otro metal de transición comprendida entre 0,1 y 10.

20 4º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica una proporción molar de aluminio + magnesio a titanio u otro metal de transición comprendida entre 0,5 y 20.

25 5º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplican tales cantidades de compuestos de aluminio y magnesio que la proporción molar de halógeno a magnesio está comprendida entre 0,01 y 100.

30 6º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones

23.3.72

400638

-5 ABR



ciones 1 - 5, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplican tales cantidades de compuesto de aluminio y compuesto de magnesio que la proporción molar de halógeno a magnesio está comprendida entre
5 0,2 y 10.

7^a.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica un compuesto de aluminio que tiene la fórmula dada en la reivindicación 1, en la
10 cual X es cloro o bromo.

8^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que en el catalizador se aplica un compuesto de aluminio que tiene la fórmula dada en la reivindicación 1, en la cual X representa cloro.
15 ro.

9^a.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica un compuesto de aluminio que tiene la fórmula dada en la reivindicación 1, en la
20 cual cada uno de R se ha seleccionado del grupo constituido por alcoholilo, arilo, cicloalcoholilo, aralcoholilo, alqueni-
lo y alcadienilo.

10^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se aplica un compuesto de aluminio que tiene la fórmula dada en la reivindicación 1, en la cual R representa un radical alcoholilo con
25 1 a 4 átomos de carbono.

11^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que en la preparación
30 de catalizador se aplica un compuesto de aluminio que tiene

23.3.72

400638



la fórmula dada en la reivindicación 1, en la cual R se ha seleccionado del grupo constituido por etilo o isobutilo.

12º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11 inclusive, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica un compuesto de dihidrocarbilo-magnesio.

13º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica un dihidrocarbilo-magnesio en el cual el grupo hidrocarbilo es un grupo alcoholilo, arilo, cicloalcoholilo, aralcoholil-alcadienilo o alquénilo.

14º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 - 13, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica un compuesto de dihidrocarbilo-magnesio cuyo grupo hidrocarbilo contiene 1 - 30 átomos de carbono.

15º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 14 inclusive, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica un compuesto de dialcoholil-magnesio con 1 a 4 átomos de carbono por cada grupo alcoholilo.

16º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica dibutil-magnesio.

17º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 15 - 16, caracterizado por el hecho de que en la preparación de catalizador se aplica una solución de un compuesto de dialcoholil-magnesio en un disolvente inerte.

18º.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 17 inclusive, caracterizado por el hecho de

400638

-5



que en la preparación de catalizador se aplica un tetrahaluro de titanio.

19^o.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de que en la preparación
5 de catalizador se aplica tetracloruro de titanio.

20^o.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 19 inclusive, caracterizado por el hecho de que, en la preparación de catalizador, la mezcla de reacción del compuesto de aluminio + magnesio se mezcla con
10 el compuesto de titanio u otro compuesto de un metal de transición a temperaturas inferiores a 100^o C.

21^o.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizado por el hecho de que, en la preparación de catalizador, la mezcla de reacción del compuesto
15 de aluminio + magnesio se mezcla con el compuesto de titanio u otro compuesto de un metal de transición a temperaturas inferiores a 0^o C.

22^o.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 20 inclusive, caracterizado por el hecho de que, en la preparación de catalizador, la suspensión de catalizador se calienta a temperaturas superiores a 150^o C.
20

23^o.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado por el hecho de que, en la preparación de catalizador, la suspensión de catalizador se calienta a una temperatura superior a 200^o C.
25

24^o.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 23 inclusive, caracterizado por el hecho de que, antes de y/o durante la polimerización, el catalizador se activa con triálcohil-aluminio.

30 25^o.- Procedimiento de acuerdo con las reivindi-

23.3.72

400638



caciones 1 a 24 inclusive, caracterizado por el hecho de que la polimerización se lleva a cabo a una presión de 1 a 100 kg/cm².

5 26º.- Procedimiento para polimerizar o copolimerizar una o más alfa olefinas, opcionalmente con uno o más hidrocarburos poli-insaturados.

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

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

Madrid, -5 ABR. 1912

P. A.

Alberto de Sizaouru
Por Poder

23.3.72
MTR/.