

P.- 54.152

S.72/26



F.C. 6 - VI - 75

414450

Memoria descriptiva

Int. Cl.: C02F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE

~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~ sociedad anónima belga
entidad de nacionalidad

con domicilio en rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruselas,
Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFI
NAS" (Clase Internacional C02f)

Prioridad reivindicada: Luxemburgo, 22 de Junio de 1.972,
Nº 65587

414456

P.- 54.152

S. 72126



La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la polimerización a baja presión de las olefinas. Se refiere igualmente a los complejos catalíticos sólidos utilizados para la polimerización de las olefinas, un procedimiento para preparar estos complejos así como los polímeros obtenidos por medio del procedimiento de la invención.

Es conocida la utilización, para la polimerización a baja presión de las olefinas, de sistemas catalíticos que comprenden un compuesto de metal de transición y un compuesto organometálico.

Es igualmente conocido, según la patente belga 650 679 del 17-7-1964 a nombre de la solicitante, utilizar, como compuesto de metal de transición de los sistemas catalíticos mencionados más arriba, un sólido obtenido haciendo reaccionar un compuesto de metal de transición con un hidroxicloruro de un metal bivalente tal como $Mg(OH)Cl$.

En la patente belga 730 068 del 19-3-1969 a nombre de la solicitante, se describen sistemas catalíticos, de los cuales uno de los constituyentes es igualmente el producto de la reacción entre un compuesto de metal de transición y un soporte sólido constituido por un halogenuro de metal bivalente hidroxilado y/o hidratado.

414456



En la solicitud de patente francesa 2 014 887 del 1-8-1969 a nombre de MITSUI PETROCHEMICAL, se describen sistemas catalíticos de la misma especie donde se han utilizado el producto de la reacción entre un compuesto halogenado de un metal de transición y un halogenuro de un metal bivalente acompañado por medio de un donador de electrones.

Los sistemas catalíticos descritos en los documentos mencionados más arriba son más activos que los sistemas catalíticos en donde es utilizado el compuesto de metal de transición tal cual. Sin embargo, su actividad es aún insuficiente porque las poliolefinas obtenidas por medio de estos sistemas presentan concentraciones de residuos catalíticos muy elevadas para ciertas aplicaciones.

La solicitante ha encontrado ahora complejos catalíticos que son igualmente preparados a partir de halogenuros de metales bivalentes pero que presentan actividades mucho más elevadas que las de los constituyentes de catalizadores que pertenecen al estado de la técnica.

La presente invención se refiere por consiguiente a un procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas en el cual se trabaja en presencia de un sistema catalítico que comprende un compuesto orgánico

414456



de un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla Periódica y de un complejo catalítico sólido preparado haciendo reaccionar entre ellos:

- 1) Un halogenuro de un metal bivalente
- 5 2) Un compuesto oxigenado orgánico de un metal de los grupos IVa, Va y VI a de la Tabla Periódica
- 3) Un halogenuro de aluminio.

El reactivo (1) utilizado para preparar los complejos catalíticos conformes a la invención es un halogenuro de metal bivalente. Por metal bivalente, se pretende designar todos los metales que pueden poseer la valencia dos; se prefiere sin embargo utilizar halogenuros de magnesio, de calcio, de zinc, de manganeso, de hierro, de níquel, de cobalto y de estaño. Los mejores resultados son obtenidos con los halogenuros de magnesio.

Por halogenuro de metal bivalente, se pretende designar todos los compuestos de metal bivalente que poseen en sus moléculas uniones entre el metal bivalente y un halógeno. Este halógeno puede ser el flúor, el cloro, el bromo o el yodo. Con preferencia, el halógeno es el cloro, el bromo o el yodo. Los mejores resultados son obtenidos cuando el halógeno es el cloro.

Se utilizan con preferencia halogenuros de metales bivalentes que respondan a una fórmula global tal, que comprendan por lo menos 0,5 unión metal bivalente-ha

414456



lógeno por cada átomo de metal bivalente. Los mejores resultados son obtenidos con los halogenuros que comprenden una de estas uniones o más por átomos de metal bivalente.

5 Ejemplos de halogenuros de metales bivalentes que dan buenos resultados son los dihalogenuros tales como MgF_2 , $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgI_2 , $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ y $SnCl_2$.

10 Además de las uniones metal bivalente-halogeno, los halogenuros de metales bivalentes utilizables pueden tener uniones con otros grupos. Estos grupos son cualesquiera. A título de ejemplo se pueden citar:

- El grupo hidroxilo como en $Mg(OH)Cl$, $Mg(OH)Br$ y $Mn(OH)Cl$
- Los grupos alcóxidos como $Mg(OC_2H_5)Cl$
- 15 - Los grupos alcoholos como en $Mg(C_2H_5)Cl$
- Los grupos fenóxidos como en $Mg(OC_6H_5)Cl$
- Los grupos aromáticos como en $Mg(C_6H_5)Cl$.

20 La utilización de halogenuros de metales bivalente hidratados entra igualmente en el marco de la presente invención. En esta clase de compuestos, se pueden citar particularmente los dihalogenuros hidratados como $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot H_2O$, $MgBr_2 \cdot 6H_2O$, $MgBr_2 \cdot H_2O$, $MgI_2 \cdot 8H_2O$ y $MgI_2 \cdot 6H_2O$. Entran igualmente en esta clase los dihalogenuros de metales bivalentes de tipo comercial que son denominados convencionalmente "anhi

25



dros" pero que son de hecho dihalogenuros hidratados que contienen 1 molécula y menos de agua por molécula de dihalogenuro de metal bivalente; los dicloruros de magnesio "anhidros del comercio" son un ejemplo típico de estos compuestos. Además, ha de entenderse que la utilización de los productos de la hidrólisis de halogenuros de metales bivalentes hidratados entra también dentro del marco de la invención, debido a que estos productos tienen también uniones metal bivalente-halógeno.

Se puede igualmente utilizar en el marco de la presente invención los halogenuros de metales bivalentes acomplejados por medio de diversos donadores de electrones. A título de ejemplo, se pueden citar los complejos con:

- El amoniaco tales como $MgCl_2 \cdot 6NH_3$, $MgCl_2 \cdot 2NH_3$, $MgCl_2 \cdot NH_3$, $MgBr_2 \cdot 6NH_3$, $MgBr_2 \cdot 2NH_3$, $MgBr_2 \cdot NH_3$, $MgI_2 \cdot 6NH_3$ y $MgI_2 \cdot NH_3$.
- La hidroxilamina tales como $MgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2H_2O$
- Los alcoholes tales como $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$, $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$, $MgCl_2 \cdot 6C_3H_7OH$, $MgCl_2 \cdot 6C_4H_9OH$, $MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$, $MgBr_2 \cdot 6C_2H_5OH$, $MgBr_2 \cdot 6C_3H_7OH$, $MgI_2 \cdot 6CH_3OH$
- Los éteres tales como $MgCl_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ y $MgBr_2 \cdot (C_2H_5)_2O$
- Los ácidos carboxílicos tales como $MgCl_2 \cdot 6CH_3CO_2H$, $MgCl_2 \cdot 4CH_3CO_2H$, $MgBr_2 \cdot 6CH_3CO_2H$ y $MgI_2 \cdot 6C_2H_5CO_2H$
- Los ésteres tales como $MgCl_2 \cdot 2CH_3CO_2C_2H_5$, $MgBr_2 \cdot 2C_6H_5CO_2C_2H_5$, y $MgI_2 \cdot 6CH_3CO_2C_2H_5$

414456

-5



- Los cloruros de ácidos tales como $\text{MgBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$
- Las amidas tales como $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ y $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CONH}_2$
- Los nitrilos tales como $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$
- Las aminas tales como $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$,
5 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- Los derivados heterocíclicos tales como los complejos de MgCl_2 , MgBr_2 y MgI_2 con dioxano y piridina.

Se puede utilizar compuestos mixtos que contienen halogenuros de metales bivalentes. Ejemplos típicos
10 de estos compuestos son los halogenuros básicos de magnesio tales como $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgBr}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En fin, la utilización de varios halogenuros de metales bivalentes diferentes está comprendida igualmente
15 en el marco de la presente invención.

El reactivo (2) utilizado para preparar los complejos catalíticos conformes a la invención es un compuesto oxigenado orgánico de un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica. Se prefiere utilizar los
20 compuestos oxigenados orgánicos de titanio, de zirconio y de vanadio. Los mejores resultados son obtenidos con los compuestos oxigenados orgánicos de titanio.

Por compuesto oxigenado orgánico, se pretende designar todos los compuestos en donde un radical orgánico se encuentra unido a un metal por intermedio del
25

414456



oxígeno. Los compuestos que contienen otros radicales además de los radicales orgánicos unidos al metal por intermedio del oxígeno, y en particular los compuestos que contienen radicales halogenuros (fluoruro, cloruro, bromuro, o yoduro) están excluidos del marco de la presente invención. Sin embargo, los compuestos que contienen uniones metal-oxígeno y los compuestos condensados que contienen la secuencia de uniones metal-oxígeno-metal pueden ser utilizados igualmente con tal de que contengan también al menos una secuencia de uniones metal-oxígeno-radical orgánico por molécula.

Los radicales orgánicos unidos al metal por intermedio del oxígeno pueden ser cualesquiera. Contienen en general de 1 a 20 átomos de carbono y de preferencia de 1 a 10 átomos de carbono. Los mejores resultados son obtenidos con los que contienen de 1 a 6 átomos de carbono. Estos radicales orgánicos son escogidos de preferencia entre los radicales hidrocarbonados y en particular de entre los radicales alcoholes (lineales o ramificados), cicloalcoholes, arilalcoholes, arilos y alcoholarilos.

Se pueden representar estos compuestos oxigenados orgánicos por la fórmula general $\left[\text{TO}_x(\text{OR})_y \right]_m$ donde T es un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica, R es un radical orgánico tal como se ha defi-

414456

-7 JUN



5 nido anteriormente, x e y son números cualesquiera tales que $x \geq 0$ e $y > 0$ y son compatibles con la valencia del metal T y m es un número entero. Se prefiere utilizar los compuestos oxigenados orgánicos donde x es tal que $0 \leq x \leq 1$ y m es tal que $1 \leq m \leq 6$.

Entre los compuestos oxigenados orgánicos utilizables en el marco de la presente invención, se pueden citar:

- 10
- Los alcóxidos tales como $Ti(OC_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $V(OC_3H_7)_4$ y $Zr(OC_3H_7)_4$
 - Los fenóxidos tales como $Ti(OC_6H_5)_4$
 - Los oxialcóxidos tales como $VO(OC_3H_7)_3$
 - Los alcóxidos condensados tales como $Ti_2O(OC_3H_7)_6$
 - Los enolatos tales como el acetilacetonato de titanio.

15 La utilización de compuestos oxigenados orgánicos que contienen varios radicales orgánicos diferentes entra igualmente en el marco de la presente invención. Es lo mismo la utilización de varios compuestos oxigenados orgánicos diferentes de un mismo metal y la utilización de varios compuestos oxigenados orgánicos de metales diferentes.

20

25 El reactivo (3) utilizado para preparar los complejos catalíticos conformes a la invención es un halogenuro de aluminio. Se le escoge de preferencia entre los halogenuros de aluminio de fórmula general $AlR'_m X_{3-n}$ en la

41445A



que R' es un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono y de preferencia de 1 a 6 átomos de carbono, X es un halógeno (flúor, cloro, bromo o yodo) y n es un número cualquiera tal que $0 \leq n \leq 3$. De preferencia, R' es escogido entre los radicales alcohilos (lineales o ramificados) cicloalcohilos, arilalcohilos, arilos y alcoholarilos. Los mejores resultados son obtenidos cuando X representa cloro y n es tal que $0 \leq n \leq 2$ y con preferencia tal que $1 \leq n \leq 2$.

10 A título de ejemplo de halogenuros de aluminio utilizables en la invención, se pueden citar: AlCl_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Se pueden igualmente utilizar varios halogenuros de aluminio diferentes.

15 Un modo de realización particularmente ventajoso de la invención, consiste en utilizar para preparar los complejos catalíticos, además de los tres reactivos mencionados más arriba, un reactivo (4) constituido por un compuesto oxigenado orgánico de un metal B de los grupos IIIb y IVb de la Tabla Periódica. Para este modo de realización, se utiliza con preferencia un compuesto oxigenado orgánico del aluminio o de silicio. Los mejores resultados son obtenidos con los compuestos oxigenados orgánicos del aluminio. Por lo demás, los compuestos oxigenados orgánicos utilizables como reactivo (4) son en

20

25

414456



todos los puntos conformes a las definiciones y limitaciones enunciadas antes en relación con el reactivo (2).

Ejemplos de compuestos oxigenados orgánicos utilizables como reactivo (4) son $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ y $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.

5 Para llevar a cabo la reacción de formación del complejo, los reactivos pueden utilizarse:

- en forma sólida, por ejemplo en suspensión en un diluyente inerte o en forma de partículas secas.
- en forma líquida, cuando las condiciones operatorias lo permitan.
- en forma de solución
- en forma de vapor o de gas.

10 Se prefiere realizar la reacción de formación del complejo en medio líquido. Para hacer esto, se puede operar en presencia de un diluyente. En este caso, se es
15 coge con preferencia un diluyente en el cual uno por lo menos de los reactivos es soluble; frecuentemente, el reactivo (2) es fácilmente soluble. Todos los disolventes habitualmente utilizados en química orgánica pueden ser
20 empleados. Se prefiere sin embargo utilizar los alcanos y los cicloalcanos cuya molécula contiene de 4 a 20 átomos de carbono tales como el isobutano, el pentano normal, el hexano normal, el ciclohexano, el metilciclohexano y los dodecanos. Se pueden también utilizar los alcoholes
25 cuya molécula contiene de 1 a 12 átomos de carbono



por grupo hidroxilo tales como el etanol, el butanol y el ciclohexanol. Cuando se utiliza un diluyente se prefiere que la concentración total del reactivo o de los reactivos disueltos sea superior al 5% en peso y de preferencia al 20% en peso con relación con al diluyente.

Se puede igualmente llevar a cabo la reacción en medio líquido en ausencia de diluyente, y esto constituye una forma de realización preferencial de la invención, escogiendo las condiciones de temperatura y de presión tales que por lo menos uno de los reactivos esté en estado líquido. Frecuentemente, el reactivo (2) se presenta en estado líquido en condiciones relativamente suaves de temperatura y de presión. Cuando el reactivo (2) no es líquido o no es utilizado en cantidad suficiente, es igualmente posible prescindir del diluyente cuando se utiliza un reactivo (4) que es líquido.

La temperatura a la cual se efectúa la reacción no es crítica. Se escoge generalmente de manera que uno de los reactivos sea líquido o se disuelva en el diluyente. Por razones de comodidad, se prefiere trabajar entre 20 y 300°C y más particularmente entre 50 y 200°C. La presión no es tampoco crítica; se opera generalmente en las proximidades de la presión atmosférica. Con el fin de favorecer la homogenización del medio de reacción, éste es generalmente agitado durante la reacción. La reacción pue

414456



de ser realizada en continuo o en discontinuo.

El orden de adición de los reactivos es de cualquie
ra. Se prefiere sin embargo operar según uno de los méto-
dos siguientes:

- 5 1) Se ponen en presencia el reactivo (1) y el reactivo (2)
y se les mezcla progresivamente o se le adiciona el uno al
otro; se adiciona eventualmente de la misma manera el reac-
tivo (4); seguidamente se adiciona progresivamente el reac-
tivo (3)
- 10 2) Se mezcla, de preferencia rápidamente, el reactivo (2)
y el reactivo (3) a continuación se añade el reactivo (1)
3) Se mezclan simultánea y progresivamente todos los reac-
tivos.

15 La velocidad de adición de los reactivos no es
crítica tampoco. Se escoge en general de manera que no
provoque un calentamiento brusco del medio de reacción
debido a un embalamiento eventual de la reacción.

Las cantidades de reactivos a utilizar de pre-
ferencia son precisadas después.

20 La cantidad de reactivo (2) (compuesto oxigena-
do orgánico de un metal T de los grupos IVa, VayVIa) se
define con relación a la cantidad de halogenuro de metal
bivalente M utilizado. Puede variar en gran medida. En ge-
neral, está comprendida entre 0,01 y 100 átomos-gramos
25 del metal T presente en el compuesto oxigenado orgánico



por átomo-gramo del metal M presente en el halogenuro. Se ha observado que los rendimientos de los complejos catalíticos (productividad y actividad específica) son más elevados cuando la relación atómica T/M está comprendida entre 0,025 y 5 átomos-gramos/átomo-gramo. Los mejores resultados son obtenidos cuando esta relación varía entre 0,05 y 2,5 átomos-gramos/átomo-gramo.

Cuando se usa la variante de la invención según la cual se utiliza un reactivo (4) (compuesto oxigenado orgánico de un metal B de los grupos IIIb y IVb), las cantidades de estos reactivos a utilizar son tales que la relación entre la cantidad de metal B y la cantidad de metal T presente en el reactivo (2) está comprendida entre 0,01 y 100 átomos-gramos/átomo-gramo. De preferencia, la relación atómica B/T está comprendida entre 0,1 y 50 átomos-gramos/átomo-gramo. Los mejores resultados son obtenidos cuando varía entre 1 y 20 átomos-gramos/átomo-gramo.

La cantidad de reactivo (3) (halogenuro de aluminio) a utilizar es calculada con relación a la cantidad de reactivo (2) y eventualmente de reactivo (4) utilizados. Puede igualmente variar en gran medida. En general, está comprendida entre 0,1 y 10 moles de halogenuro de aluminio por eq.-g (equivalente-gramo) de metal T presente en el compuesto oxigenado orgánico de un metal de los

414456



grupos IVa, Va y VIa y de metal B presente en el compues
to oxigenado orgánico de un metal de los grupos IIIb y
IVb. Por equivalente-gramo se entiende el peso en gramos
de estos metales susceptibles de reaccionar con o de
5 reemplazar un átomo-gramo de hidrógeno. De preferencia,
esta cantidad está comprendida entre 0,25 y 2,5 moles por
eq.-g. Los mejores resultados son obtenidos cuando está
comprendida entre 0,5 y 1,5 moles por eq.-g.

Los complejos catalíticos preparados conformes
10 a la invención son sólidos. Son insolubles en los alcanos
y los cicloalcanos utilizables como diluyentes. Pueden
ser utilizados en polimerización tal como son obtenidos,
sin ser separados del medio de reacción. Se prefiere sin
embargo separarlos del medio de reacción según no importa
15 qué procedimiento de separación. Cuando el medio de reac-
ción es líquido, se puede utilizar por ejemplo la filtra-
ción, la decantación o la centrifugación.

La separación de los complejos catalíticos del
medio reaccionante proporciona ventajas que no presenta
20 su utilización tal como son obtenidos.

En efecto, esta separación permite primeramen-
te eliminar los reactivos no consumidos cuya presencia
puede involucrar una disminución importante de la activi-
dad catalítica, ya que estos reactivos son muy poco pro-
25 ductivos.



Después, la utilización de estos complejos catalíticos en estado sólido y separados del medio de reacción permite obtener polímeros de estructura más regular, debido probablemente a una incorporación mejor orientada de las unidades monómeras en las cadenas poliméricas crecientes, en el transcurso de la etapa de propagación.

Por otra parte, la separación de los complejos catalíticos del medio reaccionante entraña una disminución importante de la proporción de partículas finas presentes en el medio de polimerización, que tienen por efecto mejorar considerablemente la morfología del polímero. No se observa la formación, en el transcurso de la polimerización de polímeros felpudos o lanudos que es muy desfavorable para el transporte, el almacenamiento y la utilización. Además, cuando el reactivo (1) (halogenuro de metal bivalente) utilizado para preparar los complejos catalíticos conforme a la invención es un sólido, se prefiere utilizar un sólido cuyas partículas son de forma regular y cuya granulometría es muy estrecha: se observa en efecto un paralelismo entre la morfología del complejo catalítico sólido y la del polímero, que permite entonces ejercer un control de esta última.

En fin, esta separación es indispensable cuando la polimerización de las olefinas se efectúa en el monómero o uno de los monómeros mantenidos en estado líquido o

414456



bien en fase gaseosa.

Después de la separación, los complejos catalí-
ticos pueden ser lavados de manera que se eliminen los
reactivos en exceso, los cuales pudieran estar aun impreg-
5 nados. Para este lavado, se puede utilizar cualquier di-
luyente inerte y por ejemplo aquellos que son utilizables
como constituyente del medio reaccionante tales como los
alcanos y los cicloalcanos. Después del lavado, los com-
plejos catalíticos pueden ser secados por ejemplo por ba-
10 rrido por medio de una corriente de nitrógeno seco o ba-
jo vacío.

El mecanismo de la reacción de la formación de
los complejos catalíticos de la invención no es conocido.
El análisis elemental de estos complejos, después de la
15 separación y lavado, muestra que se componen completamen-
te de complejos químicamente unidos, producto de reaccio-
nes químicas y no como resultado de mezclas o de fenómenos
de adsorción. En efecto, es imposible dissociar el uno o el
otro de los reactivos o los constituyentes de estos comple-
20 jos por utilización de métodos de separación puramente fí-
sicos.

Los complejos catalíticos de la invención, cuya
naturaleza exacta es igualmente mal conocida, contienen
metal bivalente, metal de los grupos IVa, Va y VIa, even-
25 tualmente metal de los grupos IIIb y IVb, aluminio y haló-

414456



geno en cantidades variables.

Los sistemas catalíticos conformes a la invención comprenden igualmente un compuesto orgánico que sirve de activador. Se utilizan los derivados orgánicos de los metales de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb de la Tabla Periódica tales como los compuestos orgánicos de litio, de magnesio, de zinc, de aluminio o de estaño. Los mejores resultados son obtenidos con los compuestos orgánicos del aluminio.

Se pueden utilizar compuestos totalmente alcoholados cuyas cadenas alcohólicas comprenden de 1 a 20 átomos de carbono y son rectas o ramificadas tales como por ejemplo el n-butil-litio, el dietil-magnesio, el dietil-zinc, el trimetil-aluminio, el trietil-aluminio, el triisobutil-aluminio, el tri-n-butil-aluminio, el tri-n-decil-aluminio, el tetra-etil-estaño y el tetra-butil-estaño. Se prefiere sin embargo utilizar los tri-alcohol-aluminios cuyas cadenas de alcoholo comprenden de 1 a 10 átomos de carbono y son rectas o ramificadas.

Se puede igualmente utilizar los hidruros de alcoholo-metales en los cuales los radicales alcoholos contengan igualmente de 1 a 20 átomos de carbono tales como el hidruro de di-isobutil-aluminio y el hidruro de trimetil-estaño. Conviene igualmente los alcoholhalógenuros de metales en los cuales los radicales alcoholos con

414456



tienen también de 1 a 20 átomos de carbono tales como el sexquicloruro de etil-aluminio, el cloruro de dietil-alu-
minio y el cloruro de di-isobutil-aluminio.

5 En fin, se pueden también utilizar compuestos
organo-alumínicos obtenidos haciendo reaccionar los tri-
aluminios o hidruros de dialcohol-aluminio en donde
los radicales contienen de 1 a 20 átomos de carbono con
diolefinas que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, y
más particularmente los compuestos denominados isoprenil-
10 -aluminios.

El procedimiento de la invención se aplica a la
polimerización de las olefinas con insaturación terminal
cuya molécula contiene de 2 a 20 y con preferencia de 2 a
6 átomos de carbono tales como el etileno, el propileno,
15 el buteno-1, el 4-metilpenteno-1, y el hexeno-1. Se apli-
ca igualmente a la copolimerización de estas olefinas en-
tre ellas, así como con las diolefinas que contienen de
4 a 20 átomos de carbono con preferencia. Estas diolefi-
nas pueden ser diolefinas alifáticas no conjugadas tales
20 como el hexadieno-1,4, diolefinas monocíclicas tales como
el 4-vinilciclohexeno, el 1,3-divinilciclohexano, el ciclo-
pentadieno-1,3 o el ciclooctadieno-1,5, diolefinas alicí-
clicas que tengan un puente endocíclico tales como el di-
ciclopentadieno o el norbornadieno y las diolefinas alifá-
25 ticas conjugadas tales como el butadieno y el isopreno.

El procedimiento de la invención se aplica particularmente bien a la fabricación de homopolímeros del etileno y de copolímeros de contenido mínimo de 90% en moles y con preferencia 95% en moles de etileno.

5 La polimerización puede ser efectuada según cualquier procedimiento conocido: en solución o en suspensión en un disolvente o un diluyente hidrocarbonado o también en fase gaseosa. Para los procedimientos en solución o en suspensión, se utilizan disolventes o diluyentes análogos a los empleados para el lavado del complejo catalítico: estos son de preferencia alcanos o cicloalcanos tales como butano, pentano, hexano, heptano, 10 ciclohexano, metilciclohexano o sus mezclas. Se puede igualmente efectuar la polimerización en el monómero o en uno de los monómeros mantenido en el estado líquido. 15

Se prefiere sin embargo, efectuar la polimerización en suspensión. Es en efecto más fácil y más económico tratar las suspensiones de polímeros con alto contenido de sólidos que las soluciones fuertemente viscosas 20 obtenidas por el procedimiento en solución. Por otra parte, la viscosidad muy elevada de estas últimas hace bastante delicado el control de la temperatura de polimerización y por consiguiente el control del índice de fluidez (melt-index) del polímero.

25 La presión de polimerización está comprendida

414456



5 en general entre la presión atmosférica y 100 kg/cm^2 , con preferencia 50 kg/cm^2 . La temperatura se escoge generalmente entre 20 y 200°C y de preferencia entre 60 y 120°C . La polimerización se puede efectuar en continuo o en discontinuo.

10 El compuesto orgánico y el complejo catalítico pueden ser añadidos separadamente al medio de polimerización. Se puede igualmente ponerlos en contacto, a una temperatura comprendida entre -40 y 80°C con una duración que puede llegar hasta dos horas, antes de introducirlos en el reactor de polimerización. Se puede así ponerlos en contacto en varias etapas o también añadir una parte del compuesto orgánico con anterioridad al reactor o también adicionar varios compuestos orgánicos metálicos diferentes.

15 La cantidad total de compuesto orgánico utilizado no es crítica; está comprendida en general entre $0,02$ y 50 milimoles por dm^3 de disolvente, de diluyente o del volumen del reactor y con preferencia entre $0,2$ y 5 milimoles/ dm^3 .

20 La cantidad de complejo catalítico utilizada se determina en función del contenido en metal de transición del complejo. Se escoge en general de manera que la concentración esté comprendida entre $0,001$ y $2,5$ y con preferencia entre $0,01$ y $0,25$ átomo-gramo de metal por

414456



dm³ de disolvente, de diluyente o del volumen del reactor.

La relación entre las cantidades de compuesto orgánico y de complejo catalítico tampoco es crítica.

5 Se le escoge en general de manera que la relación compuesto orgánico/metal de transición expresada en moles/átomo-gramo sea superior a 1 y de preferencia superior a 10.

10 Los pesos moleculares medios, y por tanto el índice de fluidez (metl-índex), de los polímeros fabricados según el procedimiento de la invención pueden ser regulados por la adición al medio de polimerización de uno o varios agentes de modificación de pesos moleculares como el hidrógeno, el zinc, el dietil-cadmio, los alcoholes o el anhídrido carbónico.

15 Los pesos específicos de los homopolímeros fabricados según el procedimiento de la invención pueden igualmente ser regulados por adición al medio de polimerización de un alcóxido de un metal de los grupos IVa y Va de la Tabla Periódica. Es así como se pueden fabricar
20 polietilenos de pesos específicos intermedios entre los de los polietilenos fabricados según un procedimiento de alta presión y los de los polietilenos de alta densidad clásicos.

25 Entre los alcóxidos convenientes para esta regulación, los de titanio o de vanadio cuyos radicales

414456



contienen de 1 a 20 átomos de carbono cada uno son particularmente eficaces. Se pueden citar entre ellos $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$, $Ti(OC_8H_{17})_4$ y $Ti(OC_{16}H_{33})_4$.

5 El procedimiento de la invención permite fabricar poliolefinas con productividades marcadamente altas. Así, en la homopolimerización del etileno, la productividad expresada en gramos de polietileno (por gramo de complejo catalítico utilizado sobrepasa regularmente 3000
10 y en muchos casos 10.000. La actividad referida a la cantidad de metal de transición presente en el complejo catalítico es igualmente muy elevada. En la homopolimerización del etileno igualmente, expresada en gramos de polietileno por gramo de metal de transición utilizado
15 sobrepasa regularmente 10.000 y en ciertos casos 100.000.

Debido a este hecho, el contenido de residuos catalíticos de los polímeros fabricados según el procedimiento de la invención es extremadamente bajo. Más particularmente el contenido de metal de transición residual es excesivamente pobre. Así pues, son los derivados de los metales de transición los que son perjudiciales en los residuos catalíticos en razón de los complejos coloreados que forman con los antioxidantes fenólicos habitualmente utilizados en las poliolefinas. Es
20 por esto por lo que, en los procedimientos clásicos de
25

414456



5 polimerización de olefinas por medio de derivados de metales de transición, los polímeros deben ser depurados de los residuos catalíticos que contienen, por ejemplo por medio de un tratamiento con alcohol. En el procedimiento de la invención, el contenido de residuos perjudiciales es tan pobre que se puede economizar el tratamiento de depuración que es una operación costosa en materias primas y en energía y necesita de una considerable inmovilización.

10 Las poliolefinas fabricadas según el procedimiento de la invención pueden ser transformadas en objetos acabados según todas las técnicas conocidas: extrusión, extrusión-soplado, inyección, etc. Pueden servir por ejemplo para la fabricación de objetos de manipulación (cubos, envases para botellas), recipientes (frascos), películas y cintas.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar la invención y no pueden servir para limitarla.

20 Ejemplos 1 a 6

Se utilizan los reactivos siguientes:

(1) Dicloruro de magnesio $MgCl_2$ "anhidro del comercio" vendido por BRITISH DRUG HOUSE; este producto contiene 25 17 mg de agua por kg

414456



(2) Tetrabutylato de titanio $Ti(OC_4H_9)_4$ vendido por
TITANGESSELLSCHAFT

(3) Dicloruro de etil-aluminio $Al(C_2H_5)Cl_2$ vendido por
SHERING.

5 Se añaden 95 g de dicloruro de magnesio a can-
tidades variables de tetrabutylato de titanio. Se calien-
ta la mezcla durante tres horas alrededor de $160^{\circ}C$. Se
comprueba que se ha disuelto por lo menos parte del clo-
ruro de magnesio en el tetrabutylato de titanio.

10 Se deja la mezcla volver a la temperatura am-
biente y después se le añaden 2 l. de hexano y cantida-
des variables de dicloruro de etil-aluminio en forma de
solución en hexano a 400 g/l.

15 Se observa una reacción exotérmica y la forma-
ción, en forma de precipitado del complejo catalítico. Lue-
go se calienta durante una hora a reflujo (alrededor de
 $70^{\circ}C$).

20 Se separa a continuación el complejo catalíti-
co por filtración y se lava con hexano. Se le seca a con-
tinuación bajo vacío a $70^{\circ}C$ hasta que su peso permanezca
constante.

25 Se introducen cantidades variables del comple-
jo catalítico y 100 mg de tri-isobutil-aluminio
 $Al(C_4H_9)_3$ en un autoclave de 1,5 l que contiene 500 ml de
hexano. La temperatura del autoclave se lleva a continua

414456

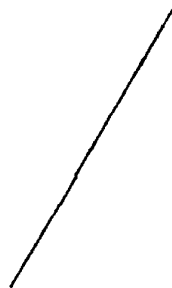


ción a aproximadamente 85°C. Se introduce etileno bajo una presión parcial de 5 kg/cm² e hidrógeno bajo una presión parcial de 2 kg/cm².

5 Se continúa la polimerización durante 1 hora bajo agitación manteniendo la presión total constante por adición continua de etileno. Después de 1 hora, se abre el autoclave y se recoge el polietileno fabricado.

10 En la Tabla 1 se mencionan las condiciones particulares de cada ensayo así como los resultados obtenidos. La relación atómica Ti/Mg representa el número de moles de tetrabutylato de titanio utilizados por mol de cloruro de magnesio utilizado. Debido a las impurezas que contienen estos reactivos tiene una precisión de $\pm 10\%$.
15 La relación Al/Ti representa el número de moles de dicloruro de etil-aluminio utilizados por eq.-g de tetrabutylato de titanio. Esta relación es igualmente precisa en $\pm 10\%$.

En los ejemplos 2 y 5, la cantidad de tri-isobutil-aluminio utilizada es de 200 mg en lugar de 100 mg.



414456

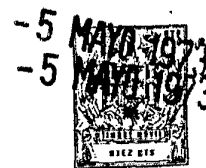
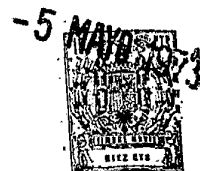


Tabla 1

	Ej. 1.	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
5 Cantidad de $Ti(OC_4H_9)_4$ utilizada g	170	170	340	340	680	680
Relación atómica Ti/Mg at.-g/at.-g	0,5	0,5	1	1	2	2
Cantidad de $Al(C_2H_5)Cl_2$ utilizado g	318	635	318	635	318	635
10 Relación Al/Ti mol/eq.-g	1,25	2,5	0,63	1,25	0,31	0,63
Análisis elemental del complejo catalítico						
Magnesio mg/g	112	118	93	111	60	48
Titanio mg/g	108	137	132	136	147	172
Aluminio mg/g	19	16	13	20	11	13
15 Cloro mg/g	629	656	482	617	319	434
Cantidad de complejo ca talítico utilizada mg	7	10	11	6	24	5
Cantidad de polietileno obtenido g	90	46	119	58	76	71
20 Productividad gPE/g complejo	12 900	4600	10 800	9700	3200	14 200
Actividad específica gPE/h x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄	23 800	6700	16 400	14200	4300	16 500
Indice de fluidez del polietileno (medido se gun la norma ASTM-D 1238-57 T) g/10 min	0,31	0,12	0,26	0,21	1,29	0,88



Los resultados recogidos en la Tabla 1 indican que la productividad de los complejos catalíticos (peso de polímero obtenido por g de complejo utilizado) y su actividad específica (peso de polímero obtenido por hora, por g de metal de los grupos IVa, Va y VIa utilizados y por kg/cm² de etileno) pasan por un máximo para los valores de la relación atómica Ti/Mg comprendidos entre 0,05 y 2,5 átomo-gramo/átomo-gramo y de los valores de la relación Al/Ti comprendidos entre 0,5 y 1,5 mol/eq.-g.

10

Ejemplos 7 y 8

Se utilizan los mismos reactivos que en los ejemplos 1 a 6 más:

(4) tributilato de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ vendido por DEUTSCHE ERDOEL.

15

Se añade 95 g de cloruro de magnesio a una mezcla de 246 g de tributilato de aluminio y 34 g de tetrabutylato de titanio. La relación atómica Ti/Mg vale entonces 0,1 átomo-gramo/átomo-gramo con una precisión de $\pm 10\%$.

20

Se calienta esta mezcla durante 6 horas a aproximadamente 160°C. Se le deja a continuación enfriar hasta la temperatura ambiente. Se obtiene un sólido que se divide finamente.

25

Se pone el sólido dividido en suspensión en

414456



aproximadamente 750 ml de hexano y se añaden progresivamente cantidades variables de dicloruro de etil-aluminio en forma de una solución en hexano a 400 g/l.

5 Se observa una reacción exotérmica. Se calienta a continuación durante 1 hora a reflujo (a alrededor de 70°C).

Se separa a continuación el complejo catalítico así formado por filtración y se lava con hexano. Se seca a continuación bajo vacío a 70°C hasta que su peso permanezca constante.

10

Se introducen cantidades variables de este complejo catalítico y 200 mg de tri-isobutil-aluminio en un autoclave de 1,5 l que contiene 500 ml de hexano. La temperatura del autoclave se lleva a continuación a alrededor de 85°C. Se introduce etileno a una presión parcial de 10 kg/cm² e hidrógeno a una presión parcial de 4 kg/cm².

15

Se prosigue la polimerización durante 1 hora bajo agitación manteniendo la presión total constante por adición continua de etileno. Después de 1 hora, se expulsa el gas del autoclave y se recoge el polietileno fabricado.

20

En la Tabla 2 se mencionan las condiciones particulares de cada ensayo así como los resultados obtenidos. La relación Al/Al+Ti es la relación entre la cantidad

25

414456



de dicloruro de etil-aluminio utilizada expresada en moles y la cantidad total de tetrabutolato de titanio y de tributolato de aluminio utilizada expresada en eq.-g.

Tabla 2

5

	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Cantidad de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ utilizado g	318	635
10 Relación Al/Ti + Al mol/eq.-g	0,74	1,47
Análisis elemental del complejo catalítico		
Magnesio mg/g	142	80
Titanio mg/g	16	17
Aluminio mg/g	79	154
Cloro mg/g	520	557
15 Cantidad de complejo catalítico utilizado mg	5	5
Cantidad de polietileno obtenido g	88	82
Productividad gPE/g complejo	17 600	16 400
20 Actividad específica gPE/h x g Ti x kg/cm ² C ₂ H ₄	110 000	96 400
Indice de fluidez del polietileno g/10 min	1,04	0,27

25

27.4.73.

- 30 -

414456



Ejemplo 9

Se utilizan los mismos reactivos que en los ejemplos 1 a 6 salvo que se reemplaza el dicloruro de magnesio por el hidroxidocloruro de magnesio $Mg(OH)Cl$ obtenido por calentamiento a $290^{\circ}C$ durante 22 horas del dicloruro de magnesio tetrahidratado vendido por RHONE-POULENC.

Se añaden 67 g de hidroxidocloruro de magnesio a 340 g de tetrabutilato de titanio. Se calienta la mezcla durante 6 horas a aproximadamente $160^{\circ}C$. La relación atómica Ti/Mg en la mezcla es de 1 átomo-gramo/átomo-gramo con una precisión de $\pm 10\%$.

Se deja la mezcla volver a la temperatura ambiente y después se añaden 1.200 ml de hexano y 635 g de dicloruro de etil-aluminio en forma de un solución en hexano a 400 g/l. La relación Al/Ti es de 1,25 mol/eq.-g con una precisión de $\pm 10\%$. Se termina por fin la preparación del complejo catalítico como en los ejemplos 1 a 6.

Se efectúa un ensayo de polimerización en las mismas condiciones que en los ejemplos 1 a 6. Se utilizan 5 mg de complejo catalítico cuyo análisis elemental es el siguiente:

20	Magnesio	:	61 g/kg
	Titanio	:	155 g/kg
	Aluminio	:	28 g/kg
	Cloro	:	552 g/kg

Se recogen 64 g de polietileno de índice de fluidez igual a 0,16 g/10 min. La productividad es en

414456



tonces de 12.800 gPE/g de complejo catalítico y la actividad específica expresada en g PE/h x g Ti x kg/cm² C₂H₄ es de 16.500.

5 Ejemplo 10

Se utilizan los mismos reactivos que en los ejemplos 1 a 6 salvo que se reemplaza el dicloruro de magnesio por dicloruro de calcio CaCl₂ puro al análisis vendido por UNION CHIMIQUE BELGE.

10 Se añade 111 g de dicloruro de calcio a 340 g de tetrabutylato de titanio. Se calienta la mezcla durante 6 horas a aproximadamente 125°C. La relación atómica Ti/Ca de la mezcla es de 1 átomo-gramo/átomo-gramo con una precisión de ± 10 %.

15 Se deja la mezcla volver a la temperatura ambiente añadiéndose después 1.750 ml de hexano y 635 g de dicloruro de etil-aluminio en forma de solución en el hexano de 400 g/l. La relación Al/Ti es de 1,25 mol/eq.-g con una precisión de ± 10%. Se termina en fin la preparación del complejo catalítico como en los ejemplos 1 a 6.

20 Se efectúa un ensayo de polimerización en las mismas condiciones que en los ejemplos 7 y 8. Se utilizan 11 mg de complejo catalítico cuyo análisis elemental es el siguiente:



Calcio : 48 g/kg
 Titanio : 70 g/kg
 Aluminio : 56 g/kg
 Cloro : 333 g/kg

5

Se recogen 32 g de polietileno de índice de fluidez 0,11 g/10 min. La productividad es entonces de 2.900 gPE/g de complejo catalítico y la actividad específica expresada en gPE/h x g Ti x kg/cm² C₂H₄ es de 4.100.

10

Ejemplo 11

15

Se utilizan los mismos reactivos que en el ejemplo 4 salvo que se reemplaza el tetrabutolato de titanio por tetrabutolato de circonio Zr(OC₄H₉)₄ vendido por DY NANIT NOBEL. Este es utilizado a razón de 383 g.

El complejo catalítico es preparado en las mismas condiciones que el complejo utilizado en el ejemplo 4.

20

Se lleva a cabo un ensayo de polimerización en las mismas condiciones que en los ejemplos 7 y 8. Se utilizan 12 mg de complejo catalítico cuyo análisis elemental es:

25

Magnesio : 71 g/kg
 Zirconio : 223 g/kg

414456



Aluminio : 29 g/kg

Cloro : 493 g/kg

5 Se recogen 21 g de polietileno de índice de fluidez medida bajo fuerte carga (21,6 kg) de 1,08 g/10 min. La productividad es entonces de 1.750 gPE/g de complejo catalítico.

Ejemplo 12

10 Se efectúa un ensayo, de polimerización con el complejo catalítico preparado conforme al ejemplo 6. Este ensayo es realizado en las mismas condiciones que en el ejemplo 6 salvo que se reemplaza el tri-isobutil-aluminio por trimetil-aluminio $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Este se utiliza
15 a razón de 72 mg. Se utilizan 7 mg de complejo catalítico.

Se recogen 102 g de polietileno de índice de fluidez 1,43 g/10 min. La productividad es entonces de 14.600 gPE/g complejo catalítico.

20 Ejemplo 13

Se utilizan los mismos reactivos que en los ejemplos 1 a 6 salvo que el dicloruro de magnesio "anhi
dro del comercio" se reemplaza por cloruro de magnesio hidratado. Este es preparado calentando progresivamente
25 hasta 205°C en 3,5 horas el dicloruro de magnesio te-

414456



trahidratado $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ vendido por RHONE-POULENC. Se obtiene un cloruro de magnesio que contiene 0,86 moles de agua por átomo-gramo de magnesio.

5 Se prepara el complejo catalítico en las mismas condiciones que las del ejemplo 4; se utilizan 111 g de cloruro de magnesio hidratado.

Se efectúa un ensayo de polimerización en las mismas condiciones que en el ejemplo 4. Se utilizan 6 mg de complejo catalítico cuyo análisis elemental es:

10	Magnesio	:	71 g/kg
	Titanio	:	149 g/kg
	Aluminio.	:	41 g/kg
	Cloro	:	514 g/kg.

15 Se recogen 74 g de polietileno de índice de fluidez 0,19 g/10 min. La productividad es entonces de 12.300 gPE/g complejo catalítico y la actividad específica expresada en gPE/h x g Ti x kg/cm² C₂H₄ es de 17.000.

20 Ejemplo 14

Se utilizan los mismos reactivos que en los ejemplos 1 a 6 salvo que el dicloruro de magnesio "anhidro del comercio" se reemplaza por cloruro de manganeso anhidro. El producto MERCK puro para análisis es utiliza-

25

414456



do tal cual.

Se prepara el complejo catalítico en las mismas condiciones que las del ejemplo 4. Se utilizan 126 g de cloruro de manganeso.

5 Se efectúa un ensayo de polimerización en las mismas condiciones que las de los ejemplos 7 y 8.

Se utilizan 12 mg de complejo catalítico.

Se recogen 92 g de polietileno de índice de fluidez 0,31 g/10 min. La productividad es entonces de 7.660 gPE/g de complejo catalítico.

10

Ejemplo 15

Se utilizan los mismos reactivos que en los ejemplos 1 a 6 salvo que el dicloruro de magnesio anhidro comercial es reemplazado por el cloruro de zinc anhidro. El producto MERCK puro para análisis es utilizado tal cual.

15

Se prepara el complejo catalítico en las mismas condiciones que las del ejemplo 4; se utilizan 136 g de cloruro de zinc.

20

Se efectúa un ensayo de polimerización en las mismas condiciones que las de los ejemplos 7 y 8.

Se utilizan 105 mg de complejo catalítico. Se recogen 55 g de polietileno de índice de fluidez 0,38 g/10 min. La productividad es entonces de 520 gPE/g de comple-

25

414456



jo catalítico.

Ejemplo 16

5 Se utilizan los mismos reactivos que en los ejemplos 1 a 6 salvo que el dicloruro de magnesio anhidro del comercio es reemplazado por el fluoruro de magnesio. Este ha sido preparado por acción del HF gaseoso sobre la hidromagnesita.

10 Se prepara el complejo catalítico en las mismas condiciones que las del ejemplo 4; utilizando 62 g de fluoruro de magnesio.

 Se efectúa un ensayo de polimerización en las mismas condiciones que las de los ejemplos 7 y 8.

15 Se utilizan 12 mg de complejo catalítico. Se recogen 52 g de polietileno de índice de fluidez 0,17 g/10 min. La productividad es entonces de 4340 gPE/g de complejo catalítico.

20 Ejemplo 17

 Se utilizan los mismos reactivos que en los ejemplos 1 a 6 salvo que se reemplaza el tetrabutilato de titanio por butilato de vanadio $\text{VO}(\text{OBu})_3$ vendido por
25 DYNAMIT NOBEL.

414456



Este es utilizado a razón de 238 g.

Se prepara el complejo catalítico en las mismas condiciones que en las del ejemplo 4.

5 Se efectúa un ensayo de polimerización en las mismas condiciones que las de los ejemplos 7 y 8, salvo que el hidrógeno es introducido a una presión parcial de 1 kg/cm².

10 Se utilizan 29 mg de complejo catalítico. Se recogen 42 g de polietileno de índice de fluidez 0,13 g/10 min. La productividad es entonces de 1450 gPE/g de complejo catalítico.

Ejemplo 18

15 Se utilizan los mismos reactivos que en los ejemplos 1 a 6 salvo que el dicloruro de magnesio anhidro del comercio se reemplaza por cloruro de etil-magnesio Mg(C₂H₅)Cl vendido por TEXAS ALKYLs.

20 Este producto es utilizado en forma de una solución de 52 g/l en éter dietílico y es adicionado a una solución de 500 g/l de Ti(OC₄H₉)₄ en el mismo disolvente, de manera que la relación atómica Ti/Mg de la mezcla sea de 1 átomo-gramo/átomo-gramo con una precisión de $\pm 10\%$.

25 Se observa una reacción exotérmica y la formación de un precipitado. Se deja la mezcla volver a la tem

414456



peratura ambiente, se separa después el precipitado por
filtración, se elimina el éter y se seca el sólido bajo
vacío a 70°C hasta peso constante. Se pone el sólido así obtenido
en suspensión en 200 ml de hexano y se prosigue la prepa-
5 ración del complejo catalítico como se ha mencionado en
el ejemplo 4.

Se efectúa un ensayo de polimerización en las
mismas condiciones que en las de los ejemplos 7 y 8.

Se utilizan 21 mg de complejo catalítico. Se re-
10 cogen 67 g de polietileno de índice de fluidez 1,31 g/10
min. La productividad es entonces de 3.200 gPE/g de com-
plejo catalítico.

Ejemplo 19

15

Se prepara un complejo catalítico con los mis-
mos reactivos y en las mismas condiciones que en el ejem-
plo 18.

Con 22 mg de este complejo catalítico, se efec-
20 túa un ensayo de polimerización en las mismas condicio-
nes que las de los ejemplos 7 y 8, salvo que se utilizan
120 mg de cloruro de dietilaluminio como activador.

Se recogen 23 g de polietileno de índice de
fluidez 0,32 g/10 min. La productividad es entonces de
25 1050 g PE/g de complejo catalítico.

27.4.73.

414456



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para la polimerización de
alfa-olefinas caracterizado porque se opera en presencia
de un sistema catalítico que contiene un compuesto orgá-
nico de un metal de los grupos Ia, IIa, IIb, IIIb y IVb
de la Tabla Periódica y un complejo catalítico sólido
preparado haciendo reaccionar entre ellos: (1) un halo-
10 genuro de un metal bivalente; (2) un compuesto oxigenado
orgánico de un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la
Tabla Periódica; (3) un halogenuro de aluminio.

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque el metal bivalente se escoge en-
tre magnesio, calcio, zinc, manganeso, hierro, níquel,
cobalto y estaño.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación
2ª, caracterizado porque el metal bivalente es el magne-
sio.

20 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque el halogenuro del metal bivalen-
te se escoge entre los cloruros, los bromuros y los yodu-
ros.

25 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación
4ª, caracterizado porque el halogenuro del metal bivalen-

MM

414456



te es un cloruro.

5 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el halogenuro del metal bivalente contiene por lo menos 0,5 unión metal bivalente-halógeno por cada átomo de metal bivalente.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el halogenuro del metal bivalente contiene por lo menos 1 unión metal bivalente-halógeno por cada átomo de metal bivalente.

10 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el halogenuro de metal bivalente es un dihalogenuro.

15 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica se escoge entre titanio, zirconio y vanadio.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque el metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica es el titanio.

20 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto oxigenado orgánico corresponde a la fórmula general $\left[\text{TO}_x(\text{OR})_y \right]_m$ en la que T es un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica, R es un radical orgánico que contiene de
25 1 a 20 átomos de carbono, x e y son números cualesquiera

27.4.73.

MM

414456



tales que $x \geq 0$ e $y > 0$ compatibles con la valencia de T y m es un número entero.

5

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque R es un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, x es tal que $0 \leq x \leq 1$ y m es tal que $1 \leq m \leq 6$.

10

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el halogenuro de aluminio corresponde a la fórmula general $AlR' X_{3-n}$ en la que R' es un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un halógeno y n es un número cualquiera tal que $0 \leq n < 3$.

15

14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque R' es un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, X es el cloro y n es un número cualquiera tal que $1 \leq n \leq 2$.

20

15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el complejo catalítico sólido se prepara haciendo reaccionar, además del halogenuro de un metal bivalente, el compuesto oxigenado orgánico de un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica y el halogenuro de aluminio, un segundo compuesto oxigenado orgánico de un metal de los grupos IIIb y IVb de la Tabla Periódica.

25

16ª.- Un procedimiento según la reivindicación

18-5-73

414456

-5



15ª, caracterizado porque el metal de los grupos IIIb y IVb de la Tabla Periódica se escoge entre el aluminio y el silicio.

5 ; 17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de compuesto oxigenado orgánico de un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica a utilizar se escoge de manera tal que la relación atómica entre la cantidad total de metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica y la cantidad total de metal bivalente está comprendida entre 10 0,01 y 100 átomos-gramos/átomo-gramo.

18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 17ª, caracterizado porque la relación atómica está comprendida entre 0,025 y 5 átomos-gramos/átomo-gramo.

15 19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, caracterizado porque la cantidad del segundo compuesto oxigenado orgánico de metal de los grupos IIIb y IVb de la Tabla Periódica a utilizar se escoge de manera tal que la relación atómica entre la cantidad total de metal de los grupos IIIb y IVb de la Tabla Periódica 20 y la cantidad total de metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica está comprendida entre 0,01 y 100 átomos-gramos/átomo-gramo.

25 20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de halogenuro de

27.4.73.

- 43 -

MM

414456

-4 DIC.



5 aluminio a utilizar se acoge de tal manera que la relación entre la cantidad total de halogenuro de aluminio y la cantidad total de metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica y eventualmente de metal de los grupos IIIb y IVb de la Tabla Periódica está comprendida entre 0,1 y 10 moles/eq.-g.

21ª.- Un procedimiento según la reivindicación 20ª, caracterizado porque la relación está comprendida entre 0,25 y 2,5 moles/eq.-g.

10 22ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el complejo catalítico sólido es separado del medio de preparación antes de ser utilizado.

15 23ª.- Un procedimiento según la reivindicación 22ª, caracterizado porque el complejo catalítico sólido es lavado después de ser separado y antes de ser utilizado.

20 24ª.- Un procedimiento para la preparación de complejos catalíticos sólidos caracterizado porque se hace reaccionar entre ellos: (1) un halogenuro de un metal bivalente, (2) un compuesto oxigenado orgánico de un metal de los grupos IVa, Va y VIa de la Tabla Periódica (3) un halogenuro de aluminio.

25 25ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, aplicado a la polimerización de olefinas con in-

MM

414456



saturación terminal cuya molécula contiene de 2 a 6 átomos de carbono.

26a.- Procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas.

5

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

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

Madrid, -5 MAYO 1973

10

P.A.

Alberto de Heredia
Per Rodas



2.5.73 IFG

- 45 -

