



PATENTE DE INVENCION

Ref. ICI CASE P.25128/25129/
25130/25222/25891/25892/
25893-SPAIN.

=====

415745

CO8F

Memoria Descriptiva

sobre:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS
OLEFINICOS.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad ingle
sa, residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

La presente invención se refiere a catalizadores para la polimerización de olefinas y, en particular, a materiales adecuados para uso como el tercer componente de dichos catalizadores y catalizadores que incluyen dichos terceros componentes.



- La polimerización a baja presión de olefinas, particularmente el etileno y el propileno, para dar polímeros de alto peso molecular, se ha estado practicando comercialmente durante varios años. El catalizador utilizado para estas polimerizaciones suele denominarse comúnmente un catalizador "Ziegler" y este tipo de catalizador comprende un compuesto de un metal de transición y un compuesto organo-metálico de aluminio ó un elemento del Grupo I ó II.
- 5.
- Con el fin de obtener polímeros que tengan una elevada proporción de cristalinidad, los catalizadores utilizados normalmente comprenden un compuesto sólido de un metal de transición en el que el metal de transición tiene una valencia por debajo de su máximo, junto con el compuesto organo-metálico. El compuesto de metal de transición es generalmente un haluro y para la producción de polímeros cristalinos el compuesto mas ampliamente utilizado es el tricloruro de titanio, término que se utiliza para incluir el tricloruro de titanio puro así como también el tricloruro de titanio impuro asociado ó combinado con otros compuestos, generalmente el cloruro de aluminio, y producido por la reducción del tetracloruro de titanio, por ejemplo, con metal de aluminio ó compuestos organo-aluminio. El compuesto organo-metálico mas ampliamente utilizado es un compuesto organo-aluminio tal como el trialquilo de aluminio ó un haluro dialquilo de aluminio.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El propileno puede ser polimerizado con tricloruro de titanio y un compuesto organo-aluminio para dar una alta producción del polímero basado en el catalizador utilizado. No obstante, el polímero producido sigue conteniendo todavía cantidades apreciables de residuos de catalizador y en la mayoría de las aplicaciones es preciso retirar la mayoría de es-



415745

5. tos residuos catalizadores, efectuándose esto por lavado con un reactivo apropiado para eliminar el catalizador. Típicamente, el polímero se trata primero con un alcohol para terminar la actividad catalítica y después se lava varias veces con agua para eliminar el catalizador. Estas operaciones de eliminación del catalizador aumentan el coste de producción del polímero.

10. Se han hecho intentos por eliminar la necesidad de retirar los residuos de catalizador polimerizando el monómero para dar una producción del polímero basado en el catalizador utilizado que supera considerablemente la producción que normalmente se obtiene. Al polimerizar estas elevadas producciones, la cantidad de catalizador que permanece en el polímero es relativamente pequeña, por ejemplo, menos de 50 partes por millón en peso, basado en el polímero obtenido. Una desventaja de polimerizar de manera que se tengan elevadas producciones es la de que el polímero obtenido tiene la tendencia a -

15. contener una proporción de polímero soluble superior a la que se contiene en el polímero producido con las producciones mas normales.

20.

Se ha intentado reducir la proporción de polímero soluble producido, incluyendo un tercer componente en el sistema catalizador. Aunque algunos de estos terceros componentes reducen la cantidad de polímero soluble producido, en muchos casos la velocidad de polimerización queda afectada negativamente por este tercer componente.

25.

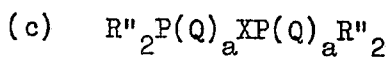
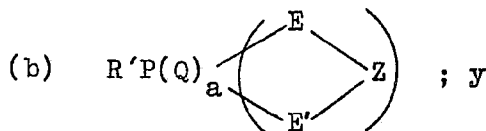
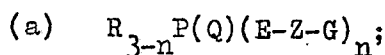
Según la presente invención, se proporciona un catalizador de polimerización de olefina que comprende (1) un compuesto sólido de un metal de transición en el que el mencionado metal tiene una valencia inferior a su máximo, (2) un com-

30.

415745



5. puesto organo-metálico de aluminio ó de un metal de no-transición del Grupo II del Sistema Periódico, ó un complejo de un compuesto organo-metálico de un metal de no-transición del Grupo I ó del Grupo II del Sistema Periódico y un compuesto organo-alumínico; y (3) al menos un compuesto de fósforo seleccionado de los materiales de las fórmulas

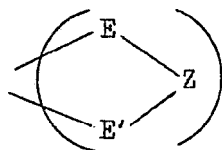


en las que:

15. cada R es un halógeno independientemente, ó bien un grupo hidrocarbilo, un grupo $-NR'''_2$ ó bien $-OR'''$, ó un grupo heterocíclico;

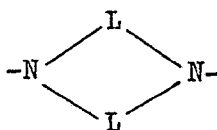
R' es R ó un grupo (E-Z-G);

R'' es R' ó ambos grupos R'' unidos al mismo átomo de P formando juntos un grupo



R''' es un grupo hidrocarbilo;

X es $-O-$, $-NR'''-$, $-E(CH_2)_m E-$, ó bien



R'''' es un hidrógeno ó R'''' ,

L es un radical hidrocarbilo bivalente y cada L pue-



- den ser iguales ó diferentes;
cada E es -O-, -S- ó -NR'''- y pueden ser iguales ó diferentes;
E' es -S- ó -NR'''-;
5. G es -OR''', -SR''', -NR'''₂, -PR'''₂ ó un sistema de anillo heterocíclico en el que el heteroátomo es O, S, N ó P;
Q es un átomo de oxígeno ó azufre;
Z es un radical hidrocarbilo bivalente de manera que E y G ó E y E' ó E y E estén separados por no mas de 3 átomos de carbono;
10. cada a es independientemente cero ó 1;
m es un entero positivo; y
n es 1, 2 ó 3.
El metal de transición es un metal de los Grupos -
15. IVA a VIII de la Tabla Periódica, preferentemente de los Grupos IVA a VIA y puede ser, por ejemplo, titanio, circonio ó vanadio. Se prefiere que el compuesto metálico de transición sea un haluro metálico de transición ó un axihaluro (por ejemplo VOCl₂) y se prefiere particularmente utilizar tricloruro de titanio especialmente una solución sólida de tricloruro de titanio con cloruro de aluminio por ejemplo, el material obtenido por reducción de TiCl₄ con metal de aluminio como se describe en la Especificación de Patente Británica nº 877.050, como componente (1) del catalizador. El componente (2) puede
20. incluir reactivos Grignard que están sustancialmente libres de éter, Mg(AlEt₄)₂ ó Mg(C₆H₅)₂. El compuesto de aluminio puede ser tetraalquilo de aluminio y litio y es preferentemente un haluro de hidrocarbilo de aluminio, un sulfato de hidrocarbilo de aluminio, un oxihidrocarbilo hidrocarbilo de aluminio
25. ó particularmente un trihidrocarbilo de aluminio ó un haluro
- 30.



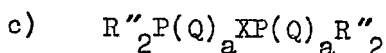
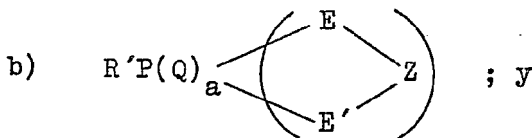
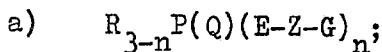
415745

5. ó hidruro de aluminio trihidrocarbilo como un trialquilo de aluminio ó un haluro ó hidruro de aluminio dialquilo, especialmente trietilo de aluminio ó cloruro de aluminio trietilo, - porque los catalizadores que incluyen trietilo de aluminio - dan una alta velocidad de polimerización, mientras que los catalizadores que incluyen el cloruro de aluminio dietilo dan un porcentaje relativamente bajo de producción de polímero soluble ("atáctico") indeseable. Como componente (2) puede utilizarse una mezcla de compuestos, por ejemplo, una mezcla de un trialquilo de aluminio y un haluro dialquilo de aluminio.

10. Como alternativa el catalizador puede incluir compuestos de hidrocarbilo de zinc, tal como el dietilo de zinc ó, en presencia de compuestos organo-alumínicos, sales de zinc, tal como el cloruro de zinc.

15. Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, los catalizadores preferidos comprenden (1) el tricloruro de titanio, (2) un trihidrocarbilo de aluminio ó un haluro ó hidruro de aluminio dihidrocarbilo, preferentemente trietilo de aluminio ó cloruro dietílico de aluminio y (3) al menos un compuesto de fósforo seleccionado de los materiales de las fórmulas:

20.



25. en las que E, E', G, R, R', R'', Q, X, Z, a y n son como anteriormente se ha definido.

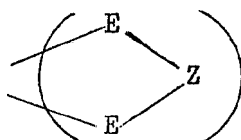
30. Las proporciones de los componentes catalizadores -

415745



5. pueden variar bastante ampliamente según los materiales particu-
 culares utilizados y las concentraciones absolutas de los com-
 ponentes. No obstante, en general, por cada proporción mole-
 cular del componente (1), puede haber de 0,05 a 20 proporcio-
 nes moleculares del componente (2), y de 0,01 a 10 proporcio-
 nes moleculares del componente (3), no siendo mayor la propor-
 ción del componente (3) a la cantidad de componente (2). Para
 polimerización que produzca un elevado rendimiento nosotros -
 preferimos utilizar de 1 a 20 proporciones moleculares del -
 10. componente (2) y de 0,1 a 4,0 proporciones moleculares del -
 componente (3).

- En los compuestos de fósforo, los grupos R y R'' uni-
 dos a un átomo dado de fósforo son convenientemente iguales.
 En el compuesto (c), es particularmente conveniente que todos
 15. los grupos R'' sean iguales. Los grupos R, R' y R'' pueden ser
 grupos alquilamino -NR'''₂ en donde R''' es un grupo alquilo tal
 como el metilo ó el etilo, Como alternativa, los grupos R, R'
 y R'' pueden ser un grupo heterocíclico tal como el piridilo,
 el pirrolilo, el pirrolidilo ó el piperidilo y pueden ir uni-
 20. dos al átomo de fósforo por mediación de un átomo de carbono
 ó de nitrógeno. Si R ó R'' es un grupo (E-Z-G), este puede ser,
 por ejemplo, un glicol alquilo; un alcanolamino, un grupo aca-
 mino ó un grupo aminotiol y G puede derivarse de un compuesto
 heterocíclico tal como la piridina, la quinolina, la isoquino-
 25. lina, etc. Si ambos grupos R'' unidos al mismo átomo de fósfo-
 ro forman juntos un grupo



30. que puede ser el residuo divalente de un glicol, un aminoal-

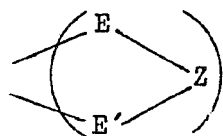


415745

5. alcohol, una diamina ó un aminotiol. En el compuesto (b) se prefiere que a sea uno y que el grupo Q sea oxígeno. Es conveniente, aunque no necesario, en el compuesto (c), que el valor de cada a sea el mismo, es decir, cero ó preferentemente uno, e igualmente es preferible que ambos grupos Q sean iguales y sean oxígeno.

En el compuesto (d), se prefiere que al menos uno de los grupos E y E' sea -NR''', y se comprenderá que el grupo

10.

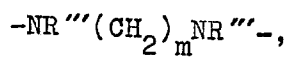


no será el residuo de un glicol ya que hemos comprobado que los compuestos que contienen dicho grupo dan malos resultados. Si a es cero, es decir, cuando el fósforo es trivalente, se prefiere que el grupo R' sea (E-Z-G).

15.

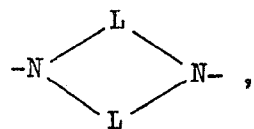
En el compuesto (c), el grupo X puede derivarse de una monoamina ó de una diamina acíclica ó cíclica. Si el grupo X es del tipo

20.



el grupo R''' es preferentemente un grupo hidrocarbilo tal como el metilo y m es preferentemente 2 ó 3. Si el grupo X es del tipo

25.



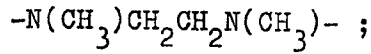
se prefiere que los grupos L sean ambos iguales y sean grupos alquilenos del tipo $-(CH_2)_m-$, particularmente grupos etileno - cuando X se deriva de la piperazina. Hemos obtenido sistemas

30.

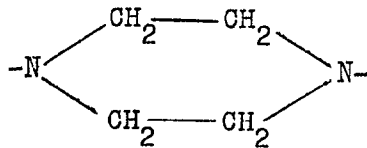


415745

satisfactorios de polimerización utilizando como compuesto de fósforo (c), materiales en los que el grupo X es



5.

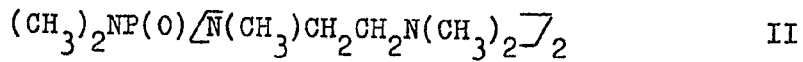
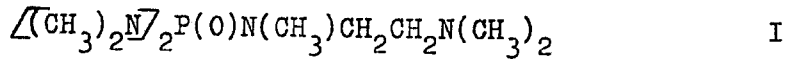


ó particularmente -O-.

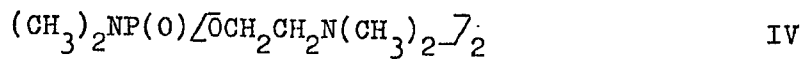
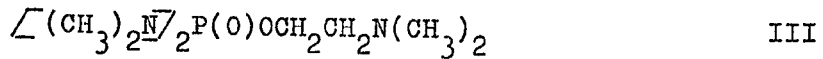
10. En el compuesto (c) cuando a es cero se prefiere ó bien que X se derive de una diamina acíclica ó cíclica ó bien que al menos una R" sea un grupo (E-Z-G).

Los compuestos de fósforo que pueden ser utilizados como tercer componente del catalizador incluyen compuestos de las fórmulas I a XIX

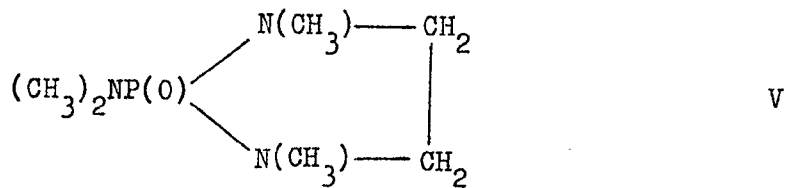
15.



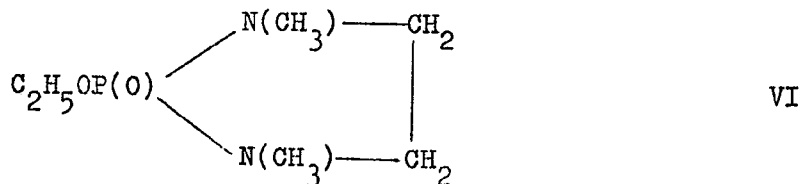
20.



25.



30.



415745

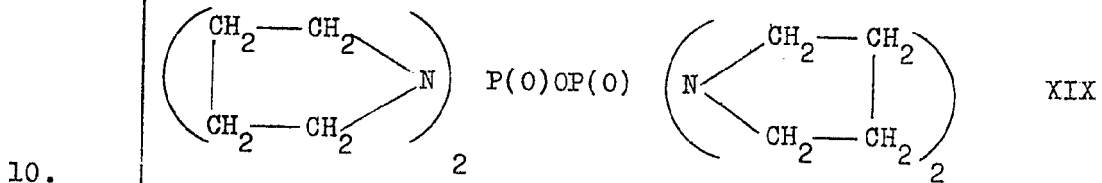


- 5. $(CH_3)_2NP(O) \begin{cases} O-CH_2 \\ | \\ N(CH_3)-CH_2 \end{cases}$ VII
- 10. $ClP(O) \begin{cases} N(CH_3)-CH_2 \\ | \\ N(CH_3)-CH_2 \end{cases}$ VIII
- 15. $(CH_3)_2NCH_2CH_2OP(O) \begin{cases} N(CH_3)-CH_2 \\ | \\ N(CH_3)-CH_2 \end{cases}$ IX
- 20. $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)P(O) \begin{cases} N(CH_3)-CH_2 \\ | \\ N(CH_3)-CH_2 \end{cases}$ X
- 25. $\left[(CH_3)_2N \right]_2 P(O) N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)P(O) \left[N(CH_3)_2 \right]_2$ XI
- 30. $\left[(CH_3)_2N \right]_2 P(O) N \begin{cases} CH_2CH_2 \\ | \\ CH_2CH_2 \end{cases} NP(O) \left[N(CH_3)_2 \right]_2$ XII
- 35. $\left[(CH_3)_2N \right]_2 P(O) OP(O) \left[N(CH_3)_2 \right]_2$ XIII
- 40. $\begin{cases} CH_2-N(CH_3) \\ | \\ CH_2-N(CH_3) \end{cases} P(O) OP(O) \begin{cases} N(CH_3)-CH_2 \\ | \\ N(CH_3)-CH_2 \end{cases}$ XIV
- 45. $\begin{cases} CH_2-N(CH_3) \\ | \\ CH_2-N(CH_3) \end{cases} P(O) OP(O) \begin{cases} N(CH_3)-CH_2 \\ | \\ N(CH_3)-CH_2 \end{cases}$ XV



415745

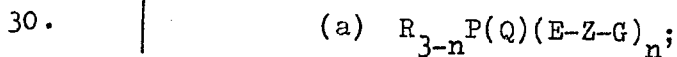
- 5. $\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \right]_2 \text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ XVI
- $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \right]_2 \text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O}) \left[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$ XVII
- $\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \right]_2 \text{P}(\text{S})\text{OP}(\text{O}) \left[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$ XVIII



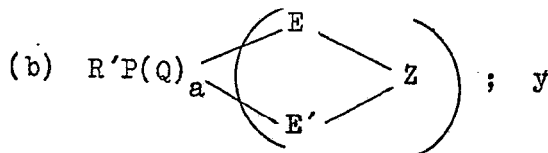
15. Como un aspecto más de la presente invención tenemos que la misma incluye además un proceso de polimerización de las olefinas que incluye la polimerización de al menos un monómero de olefina utilizando un catalizador de olefina de acuerdo con la presente invención.

20. Mas particularmente un monómero de olefina se polimeriza utilizando un catalizador que comprende (1) un compuesto sólido de un metal de transición en el que dicho metal tiene una valencia inferior a su máxima, preferentemente tricloruro de titanio, (2) un compuesto organo-metálico de aluminio ó de un metal de no-transición del Grupo II del Sistema Periódico y un compuesto organo-alumínico que es particularmente el haluro de hidrocarbilo de aluminio; un sulfato de hidrocarbilo de aluminio; un oxihidrocarbilo hidrocarbilo de aluminio

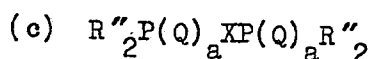
25. ó, preferentemente, un trihidrocarbilo de aluminio ó un compuesto haluro ó hidruro de dihidrocarbilo de aluminio, especialmente trietilo de aluminio ó cloruro dietílico de aluminio y (3) al menos un compuesto de fósforo seleccionado de los materiales de las fórmulas:



415745



5.



donde E, E', G, R, R', R'', Q, X, Z, a y n son todos tal como anteriormente se describe.

10.

Cualquier monómero de olefina que sea capaz de ser polimerizado utilizando un catalizador Ziegler puede ser polimerizado utilizando el proceso de la presente invención. Así, los monómeros de olefina que pueden ser polimerizados por el presente proceso incluyen el buteno-1 y 4-metilo penteno-1, y, particularmente, el propileno. Las olefinas pueden ser copolimerizadas juntas ó con etileno, utilizando convenientemente - un proceso secuencial de polimerización tal como se describe en las Patentes Británicas nos. 970.478 y 1.014.944.

15.

Hemos descubierto que el presente proceso puede ser utilizado para la polimerización de propileno para proporcionar una elevada velocidad de polimerización y una proporción relativamente baja de polímero soluble.

20.

Así, si el propileno a una presión parcial de una atmósfera es polimerizado utilizando un catalizador que comprende el tricloruro de titanio, el trietilo de aluminio y un compuesto de fósforo de las fórmulas I a XI, después de 2 1/2 horas, la producción de polímero sólido obtenido puede ser de mas de 20 g. ó aún mas de 30 g. de polímero/milimol de $TiCl_3$ en el catalizador siendo menor del 15 % la cantidad de polímero soluble producido, ó llegando a ser incluso inferior al 10 % en peso del polímero total. Sin el compuesto de fósforo y -

25.

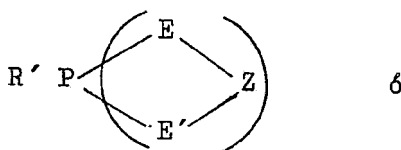
30.

415745



titanio con el sexquihaluro alquílico de aluminio puede dar una producción superior de polímero sólido, también se obtiene una mayor producción de polímero soluble con esos catalizadores.

- 5. La proporción del compuesto de fósforo también afecta al porcentaje de polimerización y a la proporción de polímero soluble producido. Además, el efecto del compuesto de fósforo depende de la valencia del átomo ó átomos centrales de fósforo. Si el compuesto de fósforo es un compuesto de fósforo trivalente, es decir, un compuesto de fórmula:



- 15. $R''_2 P X P R''_2$

el efecto del compuesto de fósforo depende del número de heteroátomos (esto es, O, S, N ó P, distintos del átomos ó átomos centrales de fósforo) presentes en el compuesto y, en particular, hemos comprobado que los compuestos que contienen O y/ó N generalmente forman complejos mas fuertemente con los compuestos organo-metálicos tales como los compuestos organo-alumínicos que con el titanio. Así, utilizando un compuesto organo-alumínico, el número de grupos funcionales que contienen O y/ó N no deben exceder la cantidad de compuestos de aluminio y, generalmente, se mantendrá considerablemente inferior, por ejemplo, de 0,25 a 0,5 de la cantidad del compuesto de aluminio. No obstante, utilizando el compuesto de fósforo trivalente en una cantidad tal que la relación de los grupos funcionales con el Ti sea < 0,25, no se produce el mejor catalizador.

30.



-15- 415745

- Así pues, la proporción mínima del compuesto de fósforo depende de la concentración de titanio y el límite superior guarda relación con la concentración de compuesto de aluminio. Mas - específicamente, si el compuesto de fósforo trivalente contiene f grupos funcionales (es decir O ó N) por molécula, la concentración de tricloruro de titanio es de C_T milimoles/litro y la concentración de trietilo de aluminio es de C_A milimoles/litro, y la concentración del compuesto de fósforo trivalente se encuentra preferentemente en la gama
- 5.
- 10.
- $$\frac{C_T}{4f} \quad \text{a} \quad \frac{C_A}{2f} \quad \text{milimoles/litro}$$
- Así, si el sistema catalizador fundamental comprende de 2 milimoles/litro de $TiCl_3$ y 4 milimoles/litro de trietilo de aluminio, la concentración de un compuesto de fósforo trivalente conteniendo 2 grupos funcionales (esto es átomos O ó N) por molécula, se encuentra preferentemente en la gama de 0,25 a 1 milimol/litro y para un compuesto de fósforo trivalente que contiene 4 grupos funcionales, la concentración está preferentemente en la gama de 0,125 a 0,5 milimol/litro.
- 15.
- 20.
- Si, no obstante, el compuesto de fósforo es un compuesto de fósforo pentavalente ó, en caso de compuestos de fósforo de fórmula (c), contiene al menos un átomo de fósforo pentavalente, se cree que el efecto de dicho compuesto queda fundamentalmente afectado por el grupo P(Q). Por consiguiente, el número de grupos P(Q) no debe exceder la cantidad de compuesto organo-metálico, por ejemplo organo-alumínico, y generalmente deberá ser un poco inferior a la cantidad del compuesto organo-metálico, y preferentemente, cuando el compues-
- 25.
- 30.

415745



to organo-metálico es un compuesto organo-alumínico, no más -
 de 0,75 de la proporción molar del compuesto de aluminio. Con
 tales compuestos de fósforo, si se utilizan en una cantidad -
 tal que la relación entre los grupos P(Q) y el Ti es 0,1, es-
 te sistema no produce el mejor catalizador. Así, si el compues-
 to de fósforo contiene f grupos P(Q) por molécula, la concen-
 tración de tricloruro de titanio es de C_T milimoles/litro y -
 la concentración de trietilo de aluminio es C_A milimoles/litro,
 y la concentración del compuesto de fósforo se encuentra pre-
 ferentemente en la gama:

10.

$$\frac{C_T}{10f} \quad a \quad \frac{3C_A}{4f}$$

Así, si el sistema catalizador fundamental compren-
 de 2 milimoles/litro de $TiCl_3$ y 4 milimoles/litro de trietilo
 de aluminio, la concentración de compuesto de fósforo conte-
 niendo un grupo P(Q) por molécula (es decir, cualquiera de los
 compuestos de I a X), se encuentra preferentemente en la gama
 de 0,2 a 3,0 milimoles/litro. No obstante, si el compuesto de
 fósforo contiene dos grupos P(Q) por molécula (es decir, cual-
 quiera de los compuestos de XI a XIX), es preferible que la -
 concentración del compuesto de fósforo se encuentre en la ga-
 ma de 0,1 a 1,5 milimoles/litro.

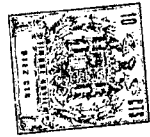
15.

20.

Pueden utilizarse catalizadores según la presente -
 invención para preparar una importante proporción de polímero
 para el uso de una pequeña cantidad de catalizador. Como es -
 bien sabido, los catalizadores del tipo "Ziegler" son suscep-
 tibles a los efectos de las impurezas y la actividad y estereo-
 especificidad de dichos catalizadores puede quedar afectada -
 negativamente por la presencia de pequeñas cantidades de impu-

25.

30.



415745

- rezas, particularmente oxígeno y compuestos polares tales como el agua y el alcohol en el monómero y/o diluyente cuando se utilice. Así, para la polimerización de monómeros de olefina utilizando catalizadores Ziegler, se sabe que se utilizan monómeros y diluyentes puros. No obstante, cuando se utilizan catalizadores de acuerdo con la presente invención, pueden utilizarse en menores proporciones que el catalizador convencional de tipo Ziegler y por consiguiente son mas susceptibles a cualesquiera impurezas presentes en el sistema. Por lo tanto, para uso con el catalizador de la presente invención, preferimos que los monómeros y cualesquiera diluyentes esten sometidos a un ulterior procedimiento de purificación.
- 5.
- 10.
- Puede utilizarse cualquier tratamiento de purificación apropiado, y el tratamiento, si así se desea, puede efectuarse en mas de una fase. El tratamiento particular de purificación utilizado dependerá de la pureza de los materiales de partida.
- 15.
- En la mayoría de los casos puede alcanzarse una pureza satisfactoria pasando el monómero (y el diluyente, si se utiliza), a través de una capa de un material que sea capaz de absorber las impurezas contenidas en el monómero ó diluyente, por ejemplo, tal como se describe en las Especificaciones de las Patentes Británicas nos. 1,111.493 y 1.226.659.
- 20.
- Utilizando catalizadores de acuerdo con la presente invención, la polimerización podrá efectuarse en presencia ó en ausencia de un diluyente inerte tal como hidrocarburo parafínico adecuadamente purificado. Si no se utiliza diluyente, la polimerización podrá efectuarse en la fase líquida utilizando el monómero líquido en exceso como medio de suspensión para el catalizador y el producto monomérico. Si se utiliza -
- 25.
- 30.



415745

el monómero en la fase gaseosa, puede efectuarse la polimerización utilizando cualquier técnica adecuada para realizar una reacción gas/sólido tal como un sistema de reactor de lecho fluidizado.

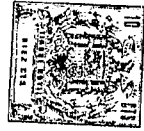
5. La actividad del sistema catalizador puede aumentarse con el uso del compuesto sólido del metal de transición en forma finamente dividida. Es conveniente producir el compuesto metálico de transición en forma finamente dividida por trituración y particularmente por trituración en seco en molino de bolas, por ejemplo, tal como se describe en las Especificaciones de Patentes Británicas nos. 852.691 y 927.785.

10. Puede obtenerse un perfeccionamiento mas de los sistemas catalizadores de la presente invención triturando el compuesto metálico de transición junto con un compuesto adicional que puede ser un compuesto de fósforo seleccionado entre los materiales de las fórmulas (a), (b) y (c) (tal como han sido definidos), ó un compuesto donador de electrones del tipo que puede efectivamente alterar la actividad y/ó estereoespecificidad del sistema catalizador. Se ha propuesto una amplia gama de tales donadores de electrones que tienen dicho efecto y entre los que se incluyen las aminas acíclicas y cíclicas, tales como la piridina, la quinolina y la trietilamina; diaminas; compuestos organo-fosfóricos, tales como las fosfinas, las fosfitas y los fosfatos; los éteres; los ésteres; las cetonas; los alcoholes y los análogos conteniendo azufre de tales compuestos, como los tioéteres, etc.; y los compuestos de silicio, tales como silanos y siloxanos.

20. Hemos descubierto que puede obtenerse una mejora ulterior del catalizador si se incluye una cantidad ulterior del compuesto adicional junto con el producto obtenido de la

25.

30.



415745

5. trituración del compuesto metálico de transición y el compuesto adicional. El componente adicional triturado con el compuesto metálico de transición puede ser igual, ó diferente, del compuesto adicional que se añade subsiguientemente pero se comprenderá que el catalizador incluirá un compuesto de fósforo seleccionado de los materiales de las fórmulas (a), (b) y (c) (tal como han sido definidas) y pueden incluir uno ó mas de los compuestos donadores de electrones.
10. Nosotros preferimos particularmente utilizar sistemas catalizadores en los que el compuesto metálico de transición ha sido triturado y especialmente cuando la trituración se ha efectuado en presencia de un compuesto adicional. La trituración puede efectuarse a la temperatura del ambiente, pero, si se desea, pueden utilizarse temperaturas superiores ó inferiores. Si el compuesto metálico de transición ha sido triturado con un compuesto adicional a una temperatura elevada, por ejemplo 60°C, puede ser conveniente utilizar el compuesto metálico de transición triturado como catalizador para la polimerización inmediatamente después de haber sido molido ya que si el compuesto metálico de transición no se utiliza poco tiempo después de su molidura, no se alcanzan en todos los casos todas las ventajas de la trituración ó molidura en caliente.
- 15.
20. Si se incorpora una cantidad ulterior de un compuesto adicional a un sistema catalizador que incluye un compuesto metálico de transición que ha sido triturado con un compuesto adicional, es conveniente que esta cantidad ulterior de compuesto adicional no se permita que se ponga en contacto con el compuesto metálico de transición en ausencia de al menos parte del compuesto organo-metálico que es componente (a)
- 25.
- 30.

**POOR
QUALITY**



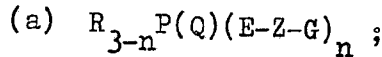
415745

del catalizador. Efectivamente, con la excepción del proceso de trituración, se prefiere generalmente que no se permita al compuesto metálico de transición que se ponga en contacto con el compuesto de fósforo ó el compuesto donador de electrones en ausencia del compuesto organo-metálico. La trituración del compuesto metálico de transición y el compuesto de fósforo ó el compuesto donador de electrones se efectua convenientemente utilizando un exceso molar de compuesto metálico de transición en relación con el compuesto de fósforo ó el compuesto donador de electrones de, por ejemplo: 6:1, 9:1, 12:1 ó 18:1 aunque pueden utilizarse proporciones superiores ó mas pequeñas.

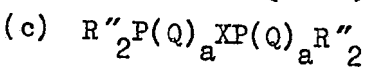
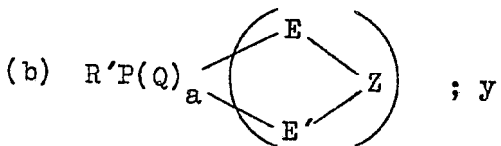
5.
10.

Según otro aspecto mas de la presente invención se proporciona un catalizador de la polimerización de la olefina que comprende (1) un compuesto sólido de un metal de transición en el que dicho metal tiene una valencia por debajo de su máximo, (2) un trihidrocarbilo de aluminio; un hidruro dihidrocarbilo de aluminio, un haluro hidrocarbilo de aluminio, un sulfato hidrocarbilo de aluminio ó un oxihidrocarbilo hidrocarbilo de aluminio; y (3) al menos un compuesto de fósforo seleccionado de los materiales de las fórmulas

15.
20.



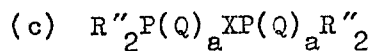
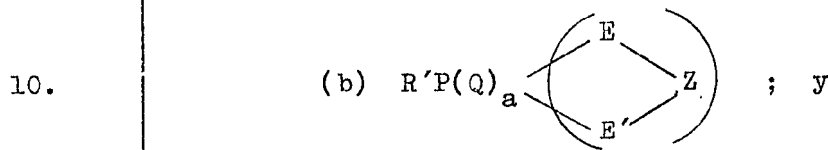
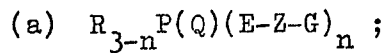
25.



30. donde E, E', G, R, R', Q, X, Z, a y n son tal como anteriormente se han descrito y el compuesto metálico de transición,

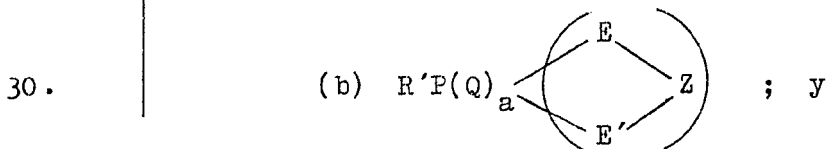
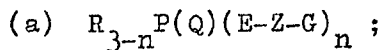


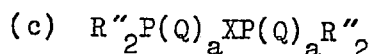
5. sólido (1) ha sido modificado por trituración, preferentemente por molturación en molino de bolas, del compuesto metálico de transición (1) con al menos un compuesto adicional que puede ser un compuesto de fósforo seleccionado de entre los materiales de las fórmulas



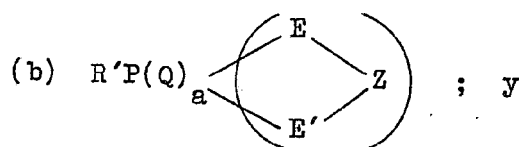
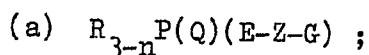
15. ó un compuesto donador de electrones que es capaz de alterar la actividad y/ó estereospecificidad del sistema catalizador.

20. Como un aspecto mas de la presente invención se proporciona un catalizador de la polimerización de las olefinas que comprende (1) un compuesto sólido de un metal de transición en el que dicho metal tiene una valencia por debajo de su máximo; (2) un trihidrocarbilo de aluminio, un hidruro dihidrocarbilo de aluminio, un haluro hidrocarbilo de aluminio, un sulfato hidrocarbilo de aluminio ó un oxihidrocarbilo hidrocarbilo de aluminio; (3) al menos un compuesto de fósforo seleccionado de entre los materiales de las fórmulas:





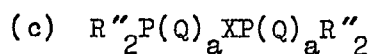
- donde E, E', G, R, R', R'', Q, X, Z, a y n son tal como anteriormente se han descrito y opcionalmente (4) un compuesto donador de electrones que sirve para alterar la actividad y/ó estereospecificidad del sistema catalizador en el que el compuesto metálico de transición (1) ha sido realizado una trituration, preferentemente por molturación en molino de bolas, -
5. del compuesto metálico de transición (1) con al menos un compuesto de adición que puede ser al menos ó un compuesto de fósforo (3), (a), (b) ó (c) ó bien el compuesto donador de electrones (4) ó a la vez un compuesto de fósforo (3), (a)m, (b) ó (c) y el compuesto donador de electrones (4) y el catalizador incluye una cantidad de al menos un compuesto del grupo del compuesto de fósforo (3), (a), (b) ó (c) y el compuesto donador de electrones (4) que hay además del que ha sido triturado con el compuesto metálico de transición y al que no se le permite ponerse en contacto con el compuesto metálico de transición en ausencia de al menos algunos de los compuestos organo-metálicos (2), en el que el compuesto triturado con el compuesto metálico de transición es el mismo, ó diferente, de la cantidad adicional de compuesto y al menos uno de dichos compuestos es un compuesto de fósforo seleccionado de los materiales de las siguientes fórmulas:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



30.



415745

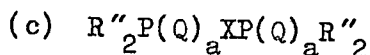
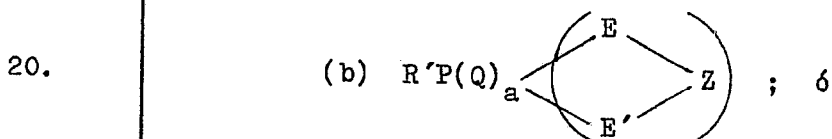
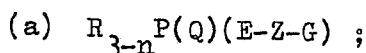


5. Un catalizador particularmente preferido de este tipo es uno en el que el compuesto metálico de transición ha sido triturado con un compuesto de fósforo de las fórmulas (a) ó (c) y el catalizador incluye asimismo una cantidad de un compuesto del tipo (b). En particular el compuesto metálico de transición puede ser triturado con el compuesto I ó XIII e incluye una cantidad del compuesto V.
10. Los donadores de electrones que pueden ser utilizados para modificar el catalizador han sido ampliamente descritos en la literatura y la elección de un donador de electrones adecuado puede hacerse de todos aquellos que han sido descritos, aunque se comprenderá que el efecto y las condiciones óptimas que supone utilizar un donador de electrones
15. depende del particular donador de electrones que se seleccione. Los sistemas catalizadores que incluyen compuestos ó complejos donadores de electrones se exponen, entre otras, en las Especificaciones de Patentes Británicas nos. 803.198; 809.717; 880.998; 896.509; 920.118; 921.954; 933.236; 940.125; 20. 966.025; 969.074; 971.248; 1.013.363; 1.049.723; 1.122.010; 1.150.845 y 1.208.815, en la Solicitud de Patente Holandesa 70.15555 y en la Solicitud de Patente Alemana 2.130.314.
25. Se comprenderá que hay muchos sistemas catalizadores dentro de la presente invención y que la efectividad de estos catalizadores variará según los componentes de los catalizadores y las proporciones relativas de los diversos componentes, así como de cualquier tratamiento especial, tal como la trituración, al que pueda someterse al menos a parte del
30. catalizador. Se comprenderá igualmente que el catalizador pue-

415745

- de incluir además de un compuesto de fósforo de fórmula (a), (b) ó (c) un compuesto donador de electrones y en dicho sistema no es necesario triturar el compuesto metálico de transición con el compuesto de fósforo ó con el compuesto donador de electrones. El compuesto donador de electrones puede ser de los tipos de compuestos anteriormente mencionados ó bien puede ser un compuesto esencialmente no-polar tal como un polienu cíclico, particularmente uno en el que el anillo contenga 7 u 8 átomos de carbono tales como el cicloheptatrieno, el ciclooctatrieno ó el ciclooctatetreno.

- Muchos de los compuestos de fósforo utilizados en los catalizadores de la presente invención se cree que no han sido expuestos previamente. Por consiguiente, como un aspecto mas de la presente invención se proporciona un nuevo compuesto de fósforo que tiene la fórmula:



- en las que cada grupo R es, independientemente, halógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo $-NR'''_2$ ó $-OR'''$ ó un grupo heterocíclico;

R' es un halógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo $-NR'''_2$ ó $-OR'''$, un grupo heterocíclico ó un grupo (E-Z-G);

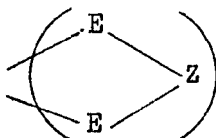
- R'' es un halógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo $-NR''$



415745

$-NR'''_2$ ó $-OR'''$, un grupo heterocíclico, un grupo (E-Z-G) ó -
ambos grupos R'' unidos al mismo átomo de P formando grupo

5.



R''' es un grupo hidrocarbilo;

10.

X es $-O-$, $-NR'''-$; $-E(CH_2)_m E-$ ó $-N \begin{matrix} L \\ | \\ L \end{matrix} N-$;

R'''' es hidrógeno ó R''' ;

L es un radical hidrocarbilo bivalente y cada L -
puede ser iguales ó diferentes;

15.

cada E es $-O-$, $-S-$ ó $-NR'''-$ y pueden ser iguales ó
diferentes;

E' es $-S-$ ó $-NR'''-$;

G es $-OR'''$, $-SR'''$, $-NR'''_2$, $-PR'''_2$ ó un sistema de
anillo heterocíclico en el que el heteroátomo es O, S, N ó P;

Q es un átomo de oxígeno ó de azufre;

20.

Z es un radical hidrocarbilo bivalente de forma que
E y G, ó E y E' ó E y E esten separados por no mas de 3 áto-
mos de carbono;

cada a es independientemente cero ó 1;

m es un entero positivo; y

25.

n es 1, 2 ó 3 con las excepciones de que cuando n
es 1 ó 2, no todos los grupos R son grupos $-OR'''$; cuando a -
es 1 y Q es oxígeno, el grupo R' es un grupo (E-Z-G) ó un -
grupo heterocíclico y cuando cada a es uno y cada R'' unido al
mismo átomo de fósforo son ambos $-NR'''_2$ ó $-OR'''$, X no es ni

30.

$-O-$ ni $-NR'''-$.



415745

Mas específicamente se proporcionan como nuevos los compuestos materiales que tienen las fórmulas I, II, III, IV, IX, X, XI, XIV, XV y XIX.

5. La presente invención proporciona además métodos de preparación de los nuevos compuestos de fósforo.

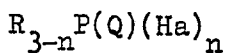
Así, según otro aspecto de esta invención, se preparan compuestos del tipo



en los que E, G, R, Q, Z y n son tal como se han definido con la excepción de que cuando n es 1 ó 2 no todos los grupos R son grupos -OR''' donde R''' es tal como se ha definido, por reacción de un compuesto H(E-Z-G) ó una sal del mismo, particularmente una sal metálica álcali y u un compuesto de fósforo

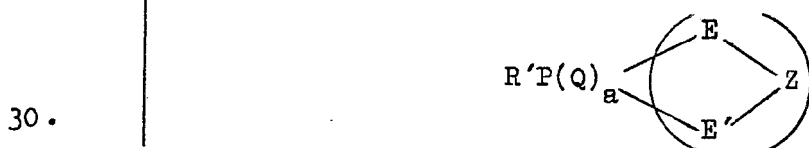


20. en el que al menos uno de los grupos R es -NR'''₂, -OR''' ó halógeno y no todos los grupos R son -OR'''. Preferentemente el compuesto de fósforo es del tipo



25. en el que Ha es un halógeno, preferentemente cloro.

Como un aspecto mas, se preparan compuestos del tipo

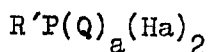




415745

en los que E, E', R', Q, Z y a son como se definen con la excepción de que cuando a es 1 y Q es oxígeno el grupo R' es el grupo (E-Z-G), por la reacción de un compuesto H₂(E-Z-E') ó una sal del mismo, particularmente la sal metálica álcali y un compuesto de fósforo

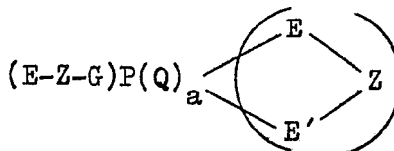
5.



donde Ha es un halógeno, preferentemente cloro.

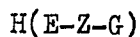
10.

Como alternativa, pueden prepararse compuestos del tipo



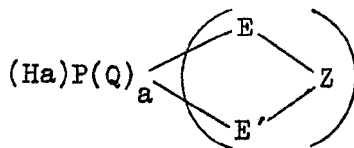
15.

por reacción de un compuesto



20.

ó una sal del mismo, particularmente la sal metálica álcali y un compuesto de fósforo



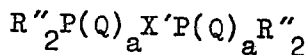
25.

donde Ha es tal como se ha definido anteriormente.

Como otra característica mas de la presente invención, los compuestos de fósforo del tipo

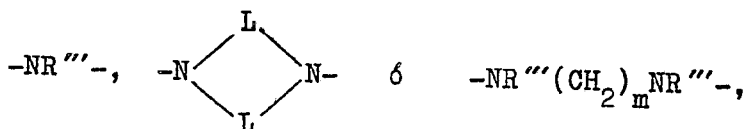


415745



en donde R'', Q y a son tal como se ha dicho y X' es

5.



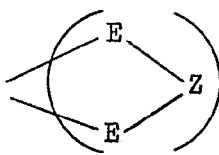
10.

se prepara por la reacción de un compuesto H_2X' donde X' es tal como se ha definido y ambos átomos de hidrógeno están directamente enlazados a los átomos de nitrógeno, y un compuesto de fósforo $R''_2P(Q)_a(Ha)$ donde R, Q y a son como se ha dicho y Ha es un halógeno, particularmente cloro.

15.

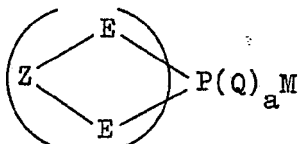
Como otra característica mas de la presente invención, pueden prepararse compuestos de fósforo del tipo $R''_2P(Q)_aXP(Q)_aR''_2$ en donde ambos grupos R'' unidos al menos a uno de los átomos de hidrógeno forman juntos un grupo

20.



poniendo en contacto un compuesto del tipo

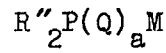
25.



con un compuesto del tipo



415745

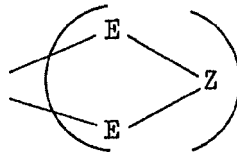


en donde E, R'', Q, Z, y a son tal como anteriormente se han definido y M es un grupo OR''' es un compuesto y un átomo de halógeno (Ha) en el otro compuesto.

5.

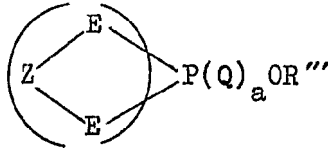
Si ambos grupos R'' en ambos átomos de fósforo forman juntos un grupo

10.



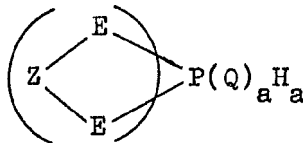
tales compuestos se preparan poniendo en contacto un compuesto del tipo

15.



20.

con un compuesto del tipo



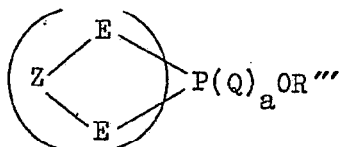
25.

en donde E, R''', Q, Z, Ha y a son todos como anteriormente se ha expuesto.

Compuestos del tipo



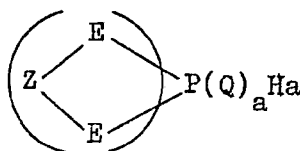
415745



5. pueden obtenerse como se describe en J. Orgn. Chem., 32 (1967), páginas 1360 a 1362.

Compuestos del tipo

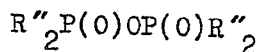
10.



se preparan preferentemente por la reacción de $\text{P(Q)}_a (\text{Ha})_3$ y $\text{H}_2(\text{E-Z-E})$ en presencia de piridina como diluyente.

15.

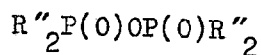
Compuestos del tipo



20.

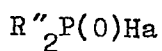
se preparan convenientemente utilizando el procedimiento de nuestra solicitud igualmente pendiente en Gran Bretaña nº 30502/72.

Mas específicamente, un compuesto



25.

se prepara poniendo con contacto un compuesto

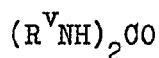


30.

con un derivado de urea con la fórmula



415745



donde R^V es un grupo alquilo.

- La preparación de los diversos compuestos de fósforo que utilizan el proceso especificado puede realizarse en -
5. un diluyente inerte tal como el benceno, el éter de petróleo ó el éter dietílico ó en ausencia de diluyente, en una atmósfera inerte tal como argón ó nitrógeno, a una temperatura de reacción que varía de 0°C hasta el punto de ebullición del -
 10. diluyente, ó el punto de ebullición de la mezcla de reactantes, que puede llegar hasta los 240°C según los diversos - reactantes. Una temperatura conveniente de reacción se encuentra en la gama de 0 a 100°C. En la mayoría de los casos la reacción ocurre con el desplazamiento de los grupos R ó -
 15. Ha desde el compuesto de fósforo como HR ó HHa ó el derivado metálico correspondiente. La medida de la reacción puede determinarse por dosificación del compuesto desplazado si es - básico, por ejemplo una amina, ó por destilación fraccional y recogida, por ejemplo cuando el compuesto desplazado es e-
 20. tanol. Si el compuesto desplazado es ácido, la reacción se realiza preferentemente en presencia de un compuesto que reaccione con el ácido para neutralizarlo, por ejemplo, si el - compuesto desplazado es un haluro de hidrógeno, la reacción puede efectuarse en presencia de un compuesto básico como una
 25. amina, particularmente una monoamina terciaria, y el hidrohalaruro de amina así formado se retira por filtración antes de separar el compuesto de fósforo. Alternativamente, el compues-
 30. to desplazado puede ser retirado del sistema a medida que se va formando utilizando una corriente continua de un gas inerte tal como el nitrógeno. En algunos casos la reacción puede



415745

proceder con la formación de una mezcla de compuestos de fósforo y generalmente es posible separar estos compuestos por destilación bajo presión reducida.

5. Los compuestos de fósforo de las fórmulas I a XIX han sido caracterizados por su punto de ebullición, densidad, índice refractivo y punto de fusión. Los datos de la resonancia magnética nuclear y el espectro de masa de los compuestos se mostraron de acuerdo con las fórmulas atribuidas a estos materiales.

10. Los siguientes ejemplos ilustran los diversos aspectos de la presente invención.

EJEMPLO 1.

15. Preparación de $(\text{CH}_3)_2\text{N} \overline{\text{N}}_2 \text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. - Se introdujeron 25 g. (0,245 moles) de N,N,N'-trimetiletilenediamina ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) y 24,8 g. (0,245 moles) de amina trietilica en un matraz de tres cuellos y 500 ml. dotado con agitador, condensador, embudo cuentagotas y entrada de nitrógeno. Se introdujeron 150 ml. de benceno en el matraz y la mezcla de reacción se cubrió con nitrógeno. Acto seguido se añadió al contenido del matraz una solución de 41,7 g. -
20. (0,245 moles) de óxido de bis(dimetilamino)clorofosfina - $(\text{CH}_3)_2\text{N} \overline{\text{N}}_2 \text{P}(\text{O})\text{Cl}$ en 50 ml. de benceno. La mezcla de reacción se calentó hasta llegar a la temperatura de reflujo (aproximadamente 80°C) y se mantuvo a esta temperatura durante cinco
25. horas después de lo cual cesó el calentamiento y se dejó enfriar la mezcla. Se filtró el hidrocloreuro de trietilamina, se lavo con benceno seco y los lavados se añadieron al grueso del filtrado. El benceno se retiró por filtración en un
30. evaporador rotativo a presión reducida. Se recogió la frac-



415745

ción que se destiló entre 119 - 120° a 1,0 mm. y se sometió a análisis y caracterización. La producción de esta fracción, - que se identificó como $\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \right]_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, - estaba basada en un 52 % en el compuesto de fósforo original.

5.

EJEMPLO 2.

Preparación de $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})\left[\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$.

- Se diluyeron 25 g. (0,244 moles) de N,N,N'-trimetil-etilenediamina y 25 g. (0,247 moles) de trietilamina en 170 ml. de benceno, introduciéndose, bajo nitrógeno, en un matraz de 500 ml. y tres cuellos dotado con agitador, condensador y embudo cuentagotas. La mezcla de reacción se cubrió con nitrógeno seco. Se añadió 19,85 g. (0,122 moles) de óxido de dimetilaminodiclorofosfina $\left[(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2 \right]$ en 30 ml. de benceno, gota a gota y con agitación, al contenido del matraz, a una velocidad tal que permitiera mantener bajo control la reacción. La adición quedó completada en 30 minutos y entonces se calentó la mezcla de reacción hasta la temperatura de reflujo (aproximadamente 80°C) durante 30 minutos. Se filtró el hidrocloreuro de trietilamina, se lavó con benceno seco y los lavados se combinaron con el filtrado principal. El benceno fue retirado por evaporación en un evaporador rotativo a presión reducida (60 mm.) y el líquido residual se destiló fraccionalmente a presión reducida. La fracción que se destiló a 140°C (0,5 mm.) fue recogida y sometida a análisis y caracterización que se mostraron conformes con que el material tenía la fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})\left[\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3.

30. Preparación de $\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \right]_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

415745



5. 6,7 g. (0,29 mol) de sodio se cortaron en pequeños trozos bajo éter de petróleo (40 - 60) y se añadieron bajo una corriente de nitrógeno seco a 200 ml. de N,N-dimetiletanolamina contenida en un matraz de tres cuellos y de 500 ml. dotado con agitador, condensador y embudo cuentagotas. Cuando todo el sodio había reaccionado, se retiró el exceso de dimetiletanolamina por destilación en vacío a 30°C y 0,1 a 0,5 mm. Se añadieron 100 ml. de benceno seco al residuo sólido que de este modo quedó disuelto. La mezcla de reacción se
10. enfrió en un baño de hielo y se añadió gota a gota y bajo nitrógeno una solución de 50,0 g. (0,29 mol) de óxido de bis(dimetilamino) clorofosfina ($\text{[(CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P(O)Cl}$) en 50 ml. de benceno. Al terminar la adición la mezcla de reacción se calentó hasta la temperatura del ambiente y se agitó durante
15. 1 hora. Como precipitado se formó cloruro de sodio, que fue filtrado. El filtrado se evaporó en un evaporador rotativo a presión reducida (60 mm.) y se destiló fraccionalmente el líquido residual a presión reducida (1 mm.). La fracción que se destiló entre 86 y 88°C se recogió y se identificó como
20. $\text{[(CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2$. El producto se aisló con una producción del 64,4 %.

Ejemplo 4.

25. Preparación de $\text{(CH}_3)_2\text{NP(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2$.
Se cortaron 9,3 g. (0,404 mol) de sodio en pequeños trozos bajo éter de petróleo (40 - 60) y se añadieron bajo una corriente de nitrógeno seco a 200 ml. de N,N-dimetiletanolamina contenidos en un matraz de tres cuellos y 500 ml. dotado con agitador, condensador y embudo cuentagotas. Cuando
30. todo el sodio haya reaccionado, se retiró la dimetiletanol



415745

- amina sobrante por destilación en vacío a 30°C y 0,1 a 0,5 mm. Se añadieron 100 ml. de benceno seco al residuo sólido - que se disolvió y la solución obtenida se enfrió en un baño de hielo. A la mezcla de reacción enfriada se añadió gota a gota y bajo nitrógeno una solución de 32,7 g. (0,202 mol) de óxido de dimetilaminodichlorofosfina $[(CH_3)_2NP(O)Cl_2]$ en 50 ml. de benceno seco. Al terminar la adición se calentó la - mezcla de reacción hasta la temperatura del ambiente y se - filtró el cloruro de sodio que se precipitó. El filtrado se evaporó en un evaporador rotativo bajo presión reducida (60 mm.) y se destiló fraccionalmente el líquido residual bajo - presión reducida. La fracción que se destiló a 134°C (1,0 - mm.) se recogió y se identificó como $(CH_3)_2NP(O)/\overline{O}CH_2CH_2N(CH_2)_2$ $\overline{O}CH_2$. El producto se aisló con una producción del 21 %.
15. Se determinaron diversas características de los - productos obtenidos en los Ejemplos de 1 a 4, mostrándose en la Tabla 1.

TABLA 1

20.	Referencia del compuesto (a)	Punto de ebullición (°C/mm Hg)	Densidad a 20°C (g/cm ³)	Indice Refractivo a 20°C	NMR Espectro de masa (b)	
	I	120/1.0 mm.	1.013	1.468	SI	SI
	II	140/0.5 mm.	1.004	1.472	SI	SI
25.	III	86/1.0 mm.	1.03	1.450	SI	SI
	IV	134/1.0 mm.	0.95	1.448	SI	SI

Notas a la Tabla 1

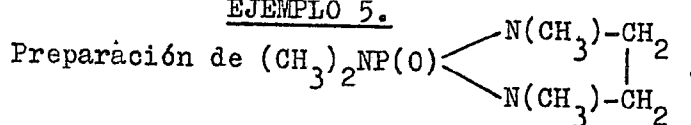
30. (a) Las referencias del compuesto son las siguientes:

415745



- I producto del Ejemplo 1, fórmula correspondiente a la Fórmula I,
- II producto del Ejemplo 2, fórmula correspondiente a la Fórmula II,
- 5. III producto del Ejemplo 3, fórmula correspondiente a la Fórmula III,
- IV producto del Ejemplo 4, fórmula correspondiente a la Fórmula IV,
- 10. (b) Si significa NMR ó Espectro de masa de acuerdo con la fórmula dada.

EJEMPLO 5.



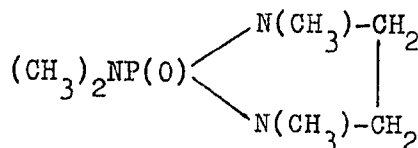
- 15. 46 g. (0,284 mol) de óxido de dimetilaminodichloro-
fosfina $[(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2]$ y 57,87 g. (0,568 mol) de trietil-
amina se diluyeron, bajo nitrógeno, en 100 ml. de benceno, -
vertiéndose en un matraz de 500 ml. y tres cuellos equipado
con un condensador, un agitador y un embudo cuentagotas. Se
- 20. disolvieron 25 g. (0,284 mol) de N,N'-dimetiletilenodiamina
 $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3)$ en 50 ml. de benceno y se añadieron gra-
dualmente, a través del embudo cuentagotas, al matraz de reac-
ción. La reacción fue exotérmica y no fue preciso el calenta-
miento de la mezcla de reacción. Cuando terminó la adición -
- 25. de la diamina, se continuó la agitación de la mezcla de reac-
ción durante 12 horas a la temperatura del ambiente (15 - 20°),
Se filtró el hidrocloreuro de trietilamina y se lavó con ben-
ceno seco, combinándose los lavados con el filtrado princi-
pal. Las soluciones de benceno combinadas fueron evaporadas
- 30. en un evaporador rotativo bajo presión reducida (60 mm.) y -



415745

el líquido residual se destiló fraccionalmente bajo presión reducida. La fracción destilada entre 105 y 106°C (3,0 mm.) se recogió. La producción de esta fracción, que fue identificada como

5.



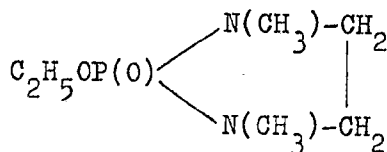
fue del 72,5 % basada en el compuesto original de fósforo.

10.

EJEMPLO 6.

Preparación de

15.



Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5 utilizando 46 g. (0,284 mol) de fosforodichloridato de etilo (C₂H₅OP(O)Cl₂), en lugar del óxido de dimetilamino-diclorofosfina.

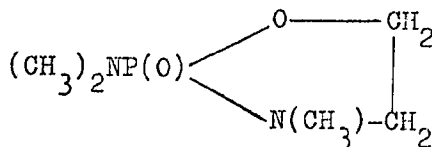
20.

La fracción que se destiló entre 88 y 90°C (0,2 mm.) se recogió con una producción del 58,4 % basándose en el compuesto original de fósforo.

EJEMPLO 7.

25.

Preparación de



30.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5, utili-



415745

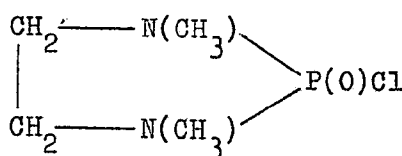
zando 21,3 g. (0,284 mol) de N-metil etanolamina ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) en lugar de la N,N'-dimetiletilenodiamina. Se recogió la fracción que se destiló entre 94 y 95°C (0,2 mm.) con una producción del 75,2 % basada en el compuesto original de fósforo.

5.

EJEMPLO 8.

Preparación de

10.

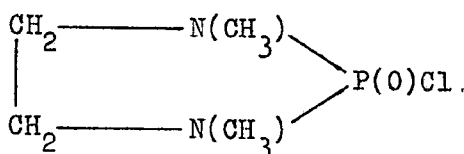


Se introdujeron bajo una corriente de nitrógeno seco 204,2 g. (1,33 mol) de cloruro de fosforilo (POCl_3) y 400 ml. de piridina en un matraz de un litro con tres cuellos dotado de agitador, condensador y embudo cuentagotas. La mezcla se enfrió en baño de hielo. Gota a gota y bajo nitrógeno, se añadió una solución de 116,8 g. (1,33 mol) de N,N'-dimetiletilenodiamina. Cuando hubo terminado la adición, se calentó la mezcla de reacción a la temperatura del ambiente y se agitó a esta temperatura durante una hora. Se precipitó hidrocloreuro de piridina, el cual fue filtrado. El filtrado se evaporó en un evaporador rotativo a presión reducida (60 mm.). El sólido residual se destiló bajo presión reducida y se recogió la fracción que destiló a 100°C (0,5 mm.). La producción de esta fracción fue del 85,8 % del valor teórico y el producto fue identificado como

20.

25.

30.

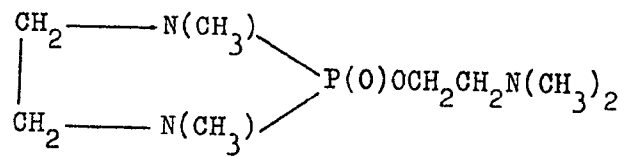




EJEMPLO 9.

Preparación de

5.



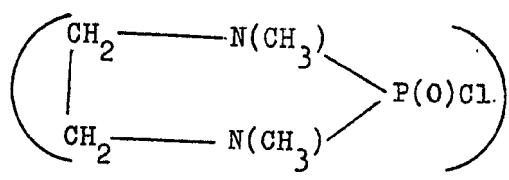
10.

Se cortaron 3,45 g. (0,15 mol) de sodio en pequeños trozos bajo éter de petróleo (40 - 60) y se añadieron a 100 ml. de N,N-dimetiletanolamina bajo atmósfera de nitrógeno seco. Cuando todo el sodio se había disuelto, se retiró el exceso de disolvente por destilación en vacío dejando un residuo sólido de la sal sódica de la N,N-dimetiletanolamina.

15.

Esta sal sódica se disolvió en 50 ml. de benceno y se echó la solución en un embudo cuentagotas siendo añadida gota a gota a una suspensión de 25,2 g. (0,15 mol) de 2-cloro-1,3-dimetil-1,3,2-diaza-fosfolidina-2-óxido

20.



25.

en 50 ml. de benceno seco contenidos en un matraz de 250 ml. de tres cuellos equipado con un agitador, un condensador y un termómetro. La reacción fue exotérmica. Al añadirse por completo la sal sódica, la mezcla de reacción se calentó durante 1 hora bajo reflujo, se enfrió y se filtró. El filtrado se evaporó en un evaporador rotativo bajo presión reducida (60 mm.) y el líquido residual se destiló fraccionalmente

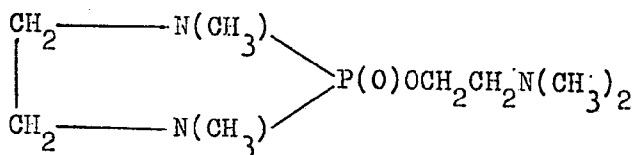
30.

415745



a presión reducida. La fracción destilada entre 124 y 126°C (1,0) se recogió. La producción de esta fracción fue del 35 % de la teórica y el producto se identificó como

5.

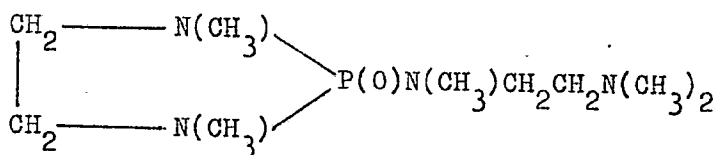


10.

EJEMPLO 10.

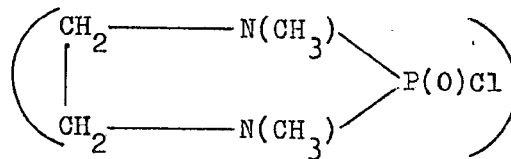
Preparación de

15.



31,1 g. (0,185 mol) de 2-cloro-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido

20.



25.

18,7 g. (0,185 mol) de trietilamina y 150 ml. de benceno se vertieron, bajo corriente de nitrógeno seco, en un matraz de 500 ml. con tres cuellos dotado de un agitador, un embudo - cuentagotas y un condensador. Gota a gota, y bajo nitrógeno, se añadió a la mezcla de reacción una solución de 18,9 g. - (0,185 mol) de N,N,N'-trimetiletileno diamina en 50 ml. de -

30.

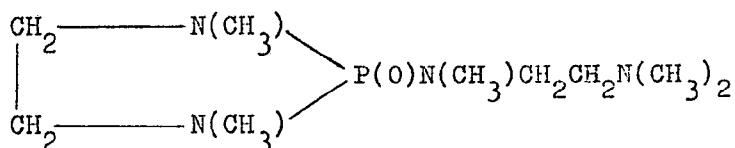
benceno seco. Cuando hubo terminado la adición, se calentó -



la mezcla de reacción bajo reflujo durante 1 hora. Se precipitó hidrocioruro de tretilamina sólido y se filtró. El filtrado se evaporó utilizando un evaporador rotativo a presión reducida (60 mm.). El líquido residual se destiló fraccionalmente a presión reducida y se recogió la fracción que se destiló a 114°C (0,2 mm.). La producción de esta fracción fue del 35 % del valor teórico y el producto fue identificado como

5.

10.



Notas a la Tabla 2

(a) Las referencias de compuestos son las siguientes:

15.

V producto del Ejemplo 5, fórmula correspondiente a la Fórmula V,

VI producto del Ejemplo 6, fórmula correspondiente a la Fórmula VI,

20.

VII producto del Ejemplo 7, fórmula correspondiente a la Fórmula VII

VIII producto del Ejemplo 8, fórmula correspondiente a la Fórmula VIII,

IX producto del Ejemplo 9, fórmula correspondiente a la Fórmula IX,

25.

X producto del Ejemplo 10, fórmula correspondiente a la Fórmula X,

(b) Si significa que NMR y el espectro de masa de acuerdo con la fórmula dada.

!

415745

415745



T A B L A 2

Referencia del compuesto (a)	Punto de ebullición °C (mm Hg)	Punto de fusión	Densidad g/ml 20°C	Indice refractivo 20°C	NMR (b)	Espectro de masa (b)
V	90/0.8 mm.		1.14	1.475	Si	Si
VI	90/0.2 mm.		1.24	1.461	Si	Si
VII	95/0.2 mm.		1.162	1.465	Si	Si
VIII	100/0.5 mm.	66 - 66.5	-	-	Si	Si
IX	124/1 mm.		1.10	1.469	Si	Si
X	114/0.2 mm.		1.05	1.479	Si	Si

415745

T A B L A 2

Referencia del compuesto (a)	Punto de ebullición °C (mm Hg)	Punto de fusión	Densidad g/ml
V	90/0.8 mm.		1.1
VI	90/0.2 mm.		1.2
VII	95/0.2 mm.		1.1
VIII	100/0.5 mm.	66 - 66.5	-
IX	124/1 mm.		1.1
X	114/0.2 mm.		1.0

415745



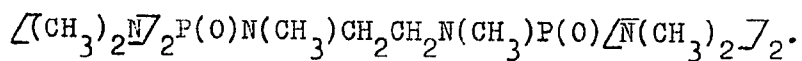
	Densidad g/ml 20°C	Indice refractivo 20°C	NMR (b)	Espectro de masa (b)
	1.14	1.475	Si	Si
	1.24	1.461	Si	Si
	1.162	1.465	Si	Si
	-	-	Si	Si
	1.10	1.469	Si	Si
	1.05	1.479	Si	Si



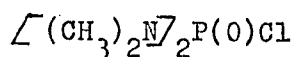
415745

EJEMPLO 11.

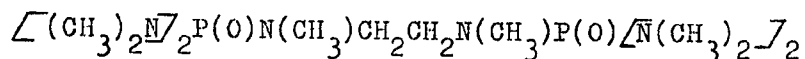
Preparación de



5. Se disolvieron 20,2 g. (0,23 mol) de NN'-dimetiletilenodiamina ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$) y 46,4 g. (0,46 mol) de trietilamina en 270 ml. de benceno seco y se vertieron en un matraz de 500 ml. con tres cuellos dotado con agitador, condensador y embudo cuentagotas. La mezcla de reacción se cubrió con -
10. nitrógeno. A esta solución se añadió, gota a gota y con agitación, una solución de 76,7 g. de óxido bis(dimetilamino)-clorofosfina,



15. en 30 ml. de benceno. La mezcla de reacción se calentó bajo reflujo a una temperatura de 85°C durante 30 horas. Se precipitó hidrocloruro de trietilamina y se filtró, se lavó con - benceno y los lavados se añadieron al filtrado principal. El benceno se retiró por evaporación utilizando un evaporador -
20. rotativo a presión reducida (60 mm.) u el residuo líquido se fraccionó a presión reducida. Se recogió la fracción que se destiló a 200°C (1 mm.) como sólido blanco. Esta fracción - fue identificada como



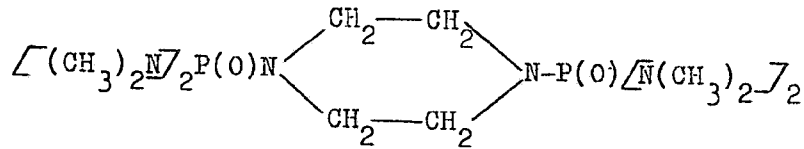
25. y se obtuvo en una producción del 60 % basada en la cantidad del material de partida del compuesto de fósforo.

EJEMPLO 12.

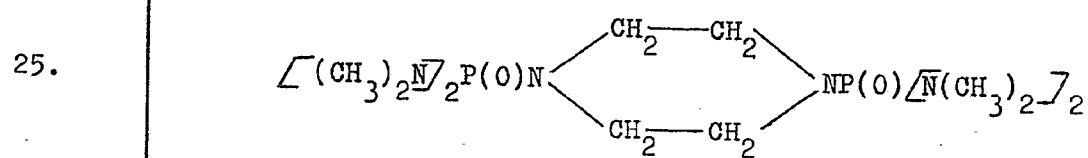
30. Preparación de



415745



5. 100,8 g. (1,172 mol) de piperazina se disolvieron en 400 ml. de benceno seco, siendo introducidos bajo corriente de nitrógeno seco en un matraz de 1 litro con tres cuellos y equipado con un agitador, un condensador y un cuentagotas. La mezcla de reacción se cubrió con nitrógeno seco mientras duró la síntesis. Se añadieron 200 g. (1,231 mol) de óxido bis(dimetilamino)clorofosfina en 100 ml. de benceno seco, gota a gota y con agitación, al contenido del matraz a velocidad tal que se mantuviera la temperatura por debajo de los 50°C durante 2 horas y a continuación se calentó en reflujo (85°C) durante otros 30 minutos. Se filtró el hidrocloruro de piperazina y se lavó con benceno seco. Los lavados se añadieron al filtrado principal y se retiró la mayoría del benceno por evaporación utilizando un evaporador bajo presión reducida (60 mm.). El cristalizado a partir de la solución de benceno fue filtrado y recristalizado a partir de benceno seco. MPt = 131 - 132°C. La producción, basada en el material de fósforo de partida fue del 50 % y se identificó como el compuesto:

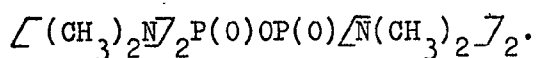


EJEMPLO 13.

30. Preparación de



415745



5. Se dotó a un matraz de un litro y tres cuellos con un agitador, un condensador, un embudo cuentagotas, un termómetro y una entrada de nitrógeno. Se purgó el matraz con nitrógeno y posteriormente se introdujeron en el matraz 200 ml. de benceno, 22 g. (0,25 mol) de 1,3-dimetilurea, $\left[(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{CO} \right]$ y 50,6 g. (0,50 mol) de trietilamina, contenido que se calentó hasta 60°, hasta que se disolvió la 1,3-dimetilurea.
10. Se añadieron gradualmente al matraz 85,25 g. (0,50 mol) de óxido bis(dimetilamino)clorofosfina ($\left[(\text{CH}_3)_2\text{N} \right]_2 \text{P}(\text{O})\text{Cl}$) y después de 10 minutos de comenzar la adición se empezó a formar un precipitado. Dado que la reacción no era exotérmica, se aumentó el porcentaje de adición del óxido de fosfina.
15. Cuando terminó la adición del óxido de fosfina (después de unos 15 minutos), se calentó el contenido del matraz a la temperatura de reflujo (85°C) que se mantuvo durante 4 horas. Al finalizar este tiempo, se suspendió el calentamiento y se dejó enfriar la mezcla de reacción. Se filtró el hidrocloruro de trietilamina sólido, se lavó con benceno y se secó.
20. El benceno se retiró del producto de reacción por evaporación en un evaporador rotativo a presión reducida (60 mm.) y la solución se destiló fraccionalmente. La fracción que se destiló a 130°C (0,8 mm.) se recogió y se identificó este material como octametilpirofosforamida ($\left[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$) por espectrometría de masa y resonancia magnética nuclear.
- 25.

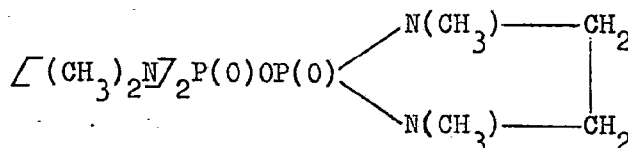


415745

EJEMPLO 14.

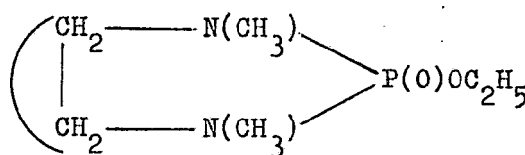
Preparación de

5.



21,9 g. (0,13 mol) de óxido bis-(dimetilamino)cloro
 fosfina ($\diagup (\text{CH}_3)_2 \text{N} \diagdown \text{P}(\text{O}) \text{Cl}$) y 24,6 g. (0,14 mol) de 2-etoxi-
 1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido.

10.

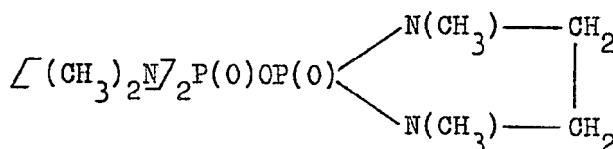


15.

preparado a partir de fosforodichloridato de etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$) y N,N'-dimetiletilenodiamina tal como se describe en J. Org. Chem. 32 (1967) páginas 1360-1362) fueron introducidos, bajo corriente de nitrógeno seco, en un matraz de 100 ml. - con tres cuellos equipado con un condensador, un agitador y un termómetro. Los reactantes fueron calentados a 170°C y - mantenidos a esta temperatura hasta que cesó la evolución del cloruro de etilo (unos 20 minutos aproximadamente). La mezcla final de la reacción fue sometida a destilación fraccional a presión reducida, y se recogió la fracción que se destiló a 138-140°C (0,2 mm.). Esta fracción fue identificada - como

20.

25.



30.

415745

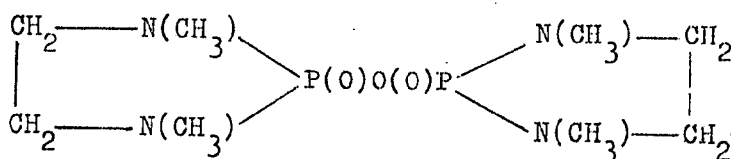


y se obtuvo en una producción del 75 %.

EJEMPLO 15

Preparación de

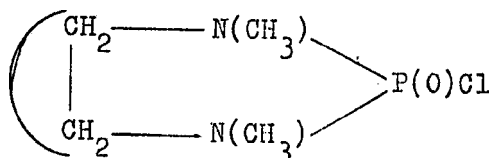
5.



10.

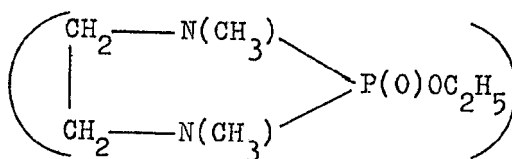
18,9 g. (0,112 mol) de 2-cloro-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido

15.



preparado a partir de POCl_3 , y N,N'-dimetiletilenodiamina en presencia de piridina como disolvente) y 20,9 g. (0,117 mol) de 2-etoxi-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido.

20.



25.

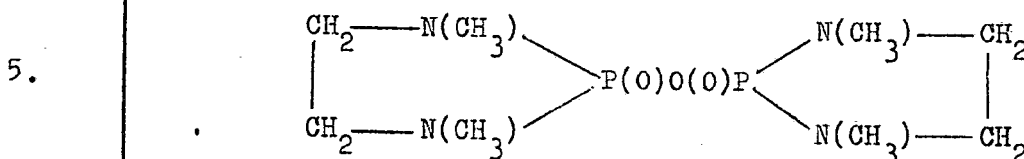
fueron introducidos bajo corriente de nitrógeno seco, en un matraz de 100 ml., de 3 cuellos dotado de un agitador, un condensador y un termómetro. Los reactantes fueron calentados a 140°C y mantenidos a esta temperatura hasta que cesó la evolución del cloruro de etilo. La mezcla final de reacción fue sometida a destilación fraccional a presión reduci-

30.

415745



da y se recogió la fracción que destiló a 190°C (3,5 mm.). -
Esta fracción fue identificada como

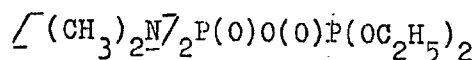


y se obtuvo en una producción del 54 %.

10.

EJEMPLO 16.

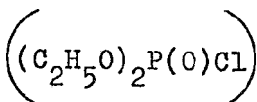
Preparación de



15.

34,5 g. (0,2 mol) de óxido bis-(etoxi)-clorofosfi-

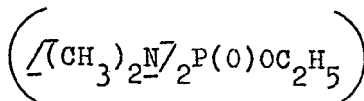
na



y 36,0 g. (0,2 mol) de N,N,N',N'-tetrametil-etil-fosforodi-

20.

amidato



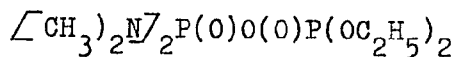
fueron introducidos, bajo corriente de nitrógeno seco, en un
matraz de 100 ml. con tres cuellos y dotado de un agitador,
25. un condensador y un termómetro. Los reactantes fueron calen-
tados hasta 120°C y mantenidos a esta temperatura hasta que
cesó la evolución del cloruro de etilo. La mezcla final de -
reacción fue sometida a destilación fraccional y se recogió
la fracción que se destiló entre 120 - 124°C (0,2 mm.). Esta
30. fracción se comprobó que era en casi su totalidad el produc-

415745



to requerido, pero con alguna contaminación. Después de otras dos destilaciones fraccionales, se aisló

5.

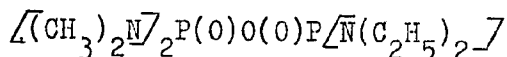


que destiló a 136°C (0,5 mm.) con una producción del 39 %.

EJEMPLO 17.

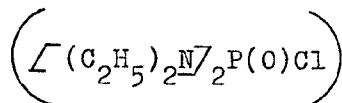
Preparación de

10.



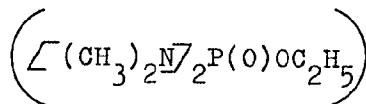
27,18 g. (0,12 mol) de óxido de bis-(dietilamino)clorofosfina

15.



y 21,6 g. (0,12 mol) de N,N,N',N'-tetrametil-etil-fosforodi-amidato

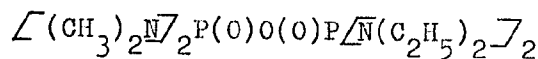
20.



se introdujeron, bajo una corriente de nitrógeno seco, en un matraz de 100 ml. con tres cuellos, dotado de agitador, condensador y termómetro. Los reactantes fueron calentados a 170°C hasta que cesó la evolución del cloruro de etilo. La mezcla final de reacción se fraccionó y se recogió la fracción que se destiló a 180°C (3,0 mm.). Esta fracción fue identificada como

25.

30.



415745

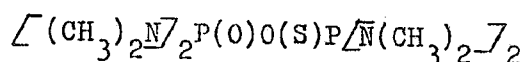


y se obtuvo en una producción del 65 %.

EJEMPLO 18.

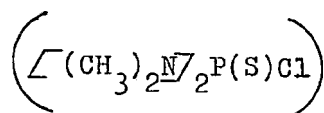
Preparación de

5.



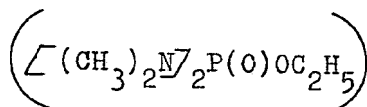
29,9 g. (0,15 mol) de cloruro de bis-(dimetilamino)tiófosfoni-
nilo

10.



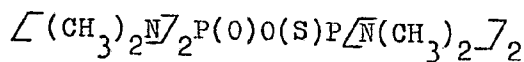
y 27,03 g. (0,15 mol) de N,N,N',N'-tetrametil-etil-fosforodi-
amidato

15.



fueron introducidos, bajo corriente de nitrógeno seco, en un
matraz de 100 ml. con cuello triple, dotado de agitador, con-
densador y termómetro. Se calentaron los reactantes hasta -
170°C y se mantuvieron a esta temperatura hasta que cesó la
20. evolución del cloruro de etilo. La mezcla final de reacción
se fraccionó a presión reducida y se recogió la fracción que
se destiló a 134°C (0,3 mm.). Esta fracción fue identificada
como

25.



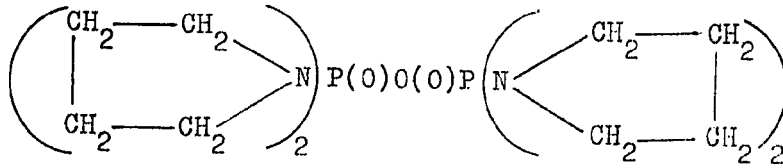
y se obtuvo en una producción del 60 %.

EJEMPLO 19.

Preparación de

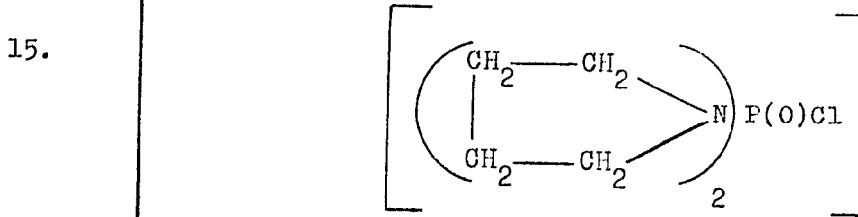
30.

415745

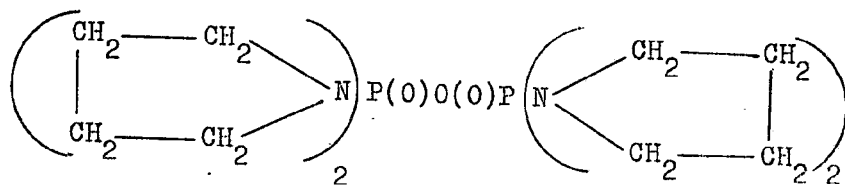


5. 3,08 g. (0,134 mol) de sodio fueron disueltos en etanol y se retiró el etanol sobrante utilizando un evaporador rotativo. El etóxido sódico producido anteriormente fue introducido, bajo corriente de nitrógeno seco, en un matraz de 500 ml. y tres cuellos dotado de agitador, condensador y un embudo cuenta gotas, añadiéndose 150 ml. de benceno seco.

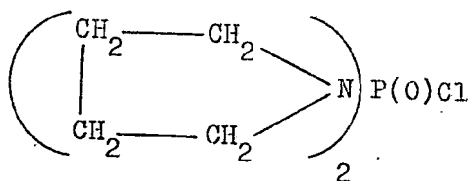
A la solución de etóxido sódico se le añadió gota a gota una solución de 30 g. (0,134 mol) de óxido de bis-pirolidino-clorofosfina



20. en 100 ml. de benceno seco (preparado como se describe posteriormente). Al terminarse la adición, se calentó la mezcla de reacción bajo reflujo durante 2 horas y media y a continuación se enfrió a la temperatura ambiente. Se retiró por filtración el cloruro sódico precipitado. Se retiró el benceno del filtrado utilizando un evaporador rotativo a presión reducida (60 mm.) y se destiló fraccionalmente el producto a presión reducida (0,5 mm.). Se recogió la fracción que se destiló a 225°C. Esta fracción fue identificada como



5. El óxido de bis-pirrolidinoclorofosfina fue preparado de la forma siguiente:
- Se introdujeron 56,8 g. (0,8 mol) de pirrolidina, 80,8 g. (0,8 mol) de trietilamina y 300 ml. de benceno seco en un matraz de 1 litro y cuello triple, equipado con agitador, condensador y un embudo cuentagotas. Se añadió gota a gota y bajo corriente de nitrógeno seco una solución de POCl_3 en 70 ml. de benceno seco. La reacción fue exotérmica. Al terminarse la adición de la solución POCl_3 /benceno, se agitó la mezcla de reacción durante una hora y media a la temperatura del ambiente. Se filtró el hidrocloreuro de trietilamina precipitado y se evaporó el filtrado utilizando un evaporador rotativo a presión reducida (60 mm.). El producto fue destilado a presión reducida (0,3 - 0,5 mm.) y se recogió la fracción que se destiló entre 138 - 140°. Se identificó esta fracción como
- 10.
- 15.
- 20.



25. Se determinaron diversas características de los productos obtenidos en los Ejemplos de 11 a 19 y en la Tabla 3 se exponen estas características.

T A B L A 3

Compuesto de referencia (a)	Punto de ebullición °C/mm. Hg	Punto de fusión °C	Densidad g/ml. 20°C (c)	Indice refractivo 20°C (c)	NMR (b)	Espectro de masa (b)
XI	200/1 mm.	43-44	ND	ND	SI	SI
XII	ND	131-132	ND	ND	SI	SI
XIII	136/0.8 mm.	-	1.15	1.464	SI	SI
XIV	138/0.2 mm.	-	1.20	1.475	SI	SI
XV	190/3.5 mm.	89-89.5	-	-	SI	SI
XVI	136/0.5 mm.	-	1.19	1.4415	SI	SI
XVII	180/3.0 mm.	-	-	1.464	SI	SI
XVIII	134/0.3 mm.	-	-	-	SI	SI
XIX	225/0.5 mm.	ND	ND	ND	SI	SI

415745

T A B L A 3

Compuesto de referencia (a)	Punto de ebullición °C/mm. Hg	Punto de fusión °C	Densidad g/ml. 20°C
XI	200/1 mm.	43-44	N
XII	ND	131-132	N
XIII	136/0.8 mm.	-	1.
XIV	138/0.2 mm.	-	1.
XV	190/3.5 mm.	89-89.5	-
XVI	136/0.5 mm.	-	1.
XVII	180/3.0 mm.	-	-
XVIII	134/0.3 mm.	-	-
XIX	225/0.5 mm.	ND	NI



415745

Densidad g/ml. 20°C (c)	Indice refractivo 20°C (c)	NMR (b)	Espectro de masa (b)
ND	ND	SI	SI
ND	ND	SI	SI
1.15	1.464	SI	SI
1.20	1.475	SI	SI
-	-	SI	SI
1.19	1.4415	SI	SI
	1.464	SI	SI
-	-	SI	SI
ND	ND	SI	SI

415745



Notas a la Tabla 3

- (a) Las referencias de compuestos son las siguientes:
- 5. XI producto del Ejemplo 11, fórmula correspondiente a la Fórmula XI,
 - XII producto del Ejemplo 12, fórmula correspondiente a la Fórmula XII,
 - XIII producto del Ejemplo 13, fórmula correspondiente a la Fórmula XIII,
 - 10. XIV producto del Ejemplo 14, fórmula correspondiente a la Fórmula XIV,
 - XV producto del Ejemplo 15, fórmula correspondiente a la Fórmula XV,
 - XVI producto del Ejemplo 16, fórmula correspondiente a la Fórmula XVI,
 - 15. XVII producto del Ejemplo 17, fórmula correspondiente a la Fórmula XVII,
 - XVIII producto del Ejemplo 18, fórmula correspondiente a la Fórmula XVIII,
 - 20. XIX producto del Ejemplo 19, fórmula correspondiente a la Fórmula XIX.
- (b) SI significa que la radioscopia magnética nuclear y el espectro de masa están de acuerdo con la fórmula dada.
- (c) ND significa no determinado.
- 25.

EJEMPLOS 20 a 32.

30. Se utilizaron los productos de los Ejemplos 1 a 4 como terceros componentes del catalizador de la polimerización de la olefina. El efecto de los compuestos de fósforo se probó en las polimerizaciones de propileno utilizando alu



415745

- minio trietilo y una forma comercialmente disponible de tri-cloruro de titanio fabricada por la Toho Titanium Company de Japón e identificada con las siglas TAC 131. (Se cree que es este material se obtiene por reducción de $TiCl_4$ con metal de -
5. aluminio triturando posteriormente en molino de bolas el pol-
vo seco).
- Un matraz de polimerización equipado con un agita-
dor eficiente y una camisa de agua fue secado cuidadosamente
introduciéndose un litro de un diluyente de hidrocarburo iner-
10. te con una gama de ebullición de aproximadamente 170 - 175°C.
El diluyente se evacuó a 60°C, se purgó con nitrógeno y se -
evacuó, tratamiento que redujo eficazmente el contenido de -
agua y oxígeno del diluyente por debajo de 10 ppm. en peso.
A continuación se saturó el diluyente con propileno a la pre-
15. sión de una atmósfera. El propileno utilizado se obtuvo de -
metilacetileno conteniendo propileno e impurezas de aleno -
muy por debajo de 10 ppm. que fueron ulteriormente purifica-
das por paso a través de una columna de alúmina activada a -
50°C. Se introdujo trietilo de aluminio en las proporciones
20. indicadas en la Tabla 4 seguido por el compuesto de fósforo
que debía probarse. Después de media hora se introdujeron 2
milimoles de $TiCl_3$. La presión del matraz de reacción se man-
tuvo a una atmósfera suministrando propileno a partir de una
bureta. Después de otras dos horas y media, terminó la reac-
25. ción añadiendo 10 ml. de isopropanol y se extrajo una mues-
tra del líquido supernatante para determinar la concentración
de polímero soluble. Se filtró el sólido y se lavó tres ve-
ces con éter de petróleo, secándose en un horno de vacío a -
120°C durante una hora. La producción de sólido mas el polí-
30. mero soluble calculado igualó dentro de los límites de error

415745



experimental el propileno extraído de la bureta.

En la Tabla 4 se dan los resultados obtenidos.

Se efectuaron ejemplos comparativos (Ejemplos A y B) de manera similar pero omitiendo el compuesto de fósforo.

5.

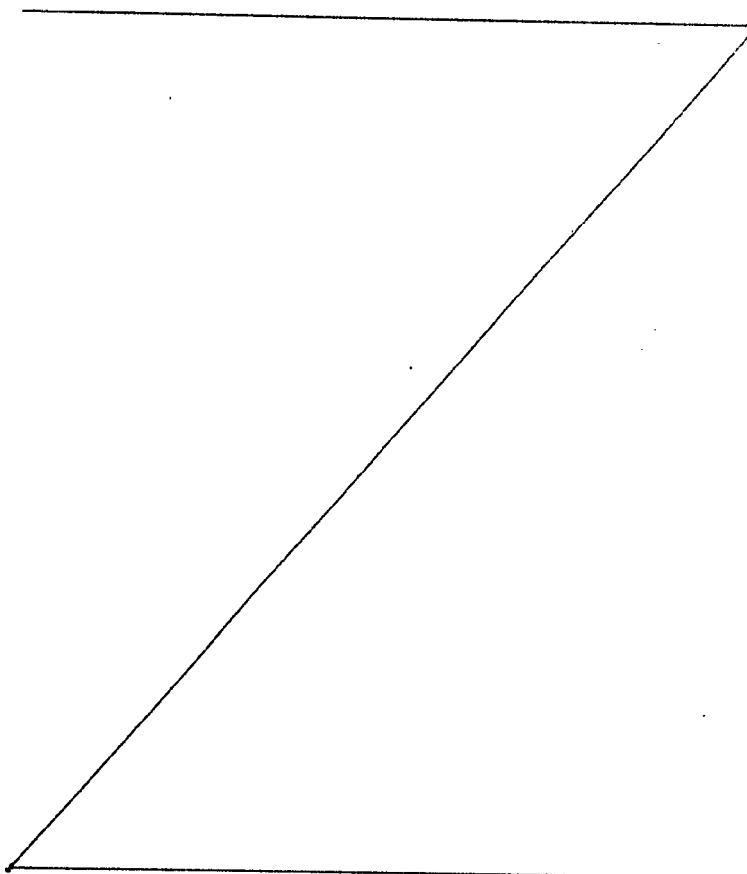
Notas a la Tabla 4.

(d) Basado únicamente en polímero sólido.

(e) % basado en el polímero total formado (sólido - soluble).

10.

X En estos experimentos el tricloruro de titanio fue TAC 141 suministrado por la Toho Titanium Company del Japón.



41574R

T A B L A 4

41574R

Ejemplo ó ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		AlEt ₃ (mmol)	Conversión en sólido (g/mmol Ti) (d)	Soluble producido (%) (e)
	Referencia	Cantidad (mmol)			
20	I	0.5	4	27.5	9.4
21	I	1.0	4	24	7.3
22	I	1.5	4	14.5	4.5
23	I	1.5	5	22.7	6.7
24*	I	0.5	4	32.2	10.3
25*	I	1.0	4	22.2	8.0
26*	II	0.25	4	32.2	17
27*	II	0.5	4	30	14.2
28*	II	1.0	4	15.0	9.2
29*	III	0.5	4	32.4	9.3
30*	III	1.0	4	28.1	8.5
31*	IV	0.25	4	30.8	17.0
32*	IV	0.5	4	31.4	11.7
A	ninguna	-	4	31.5	29.0
B*	ninguna	-	4	29.3	27.0

415745

T A B L A 4

Ejemplo ó ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		AlEt ₃ (mmol)
	Referencia	Cantidad (mmol)	
20	I	0.5	4
21	I	1.0	4
22	I	1.5	4
23	I	1.5	5
24 [✕]	I	0.5	4
25 [✕]	I	1.0	4
26 [✕]	II	0.25	4
27 [✕]	II	0.5	4
28 [✕]	II	1.0	4
29 [✕]	III	0.5	4
30 [✕]	III	1.0	4
31 [✕]	IV	0.25	4
32 [✕]	IV	0.5	4
A	ninguna	-	4
B [✕]	ninguna	-	4



415745

d	AlEt ₃ (mmol)	Conversión en sólido (g/mmol Ti) (d)	Soluble producido (%) (e)
	4	27.5	9.4
	4	24	7.3
	4	14.5	4.5
	5	22.7	6.7
	4	32.2	10.3
	4	22.2	8.0
	4	32.2	17
	4	30	14.2
	4	15.0	9.2
	4	32.4	9.3
	4	28.1	8.5
	4	30.8	17.0
	4	31.4	11.7
	4	31.5	29.0
	4	29.3	27.0



415745

EJEMPLOS 33 a 51.

5. Se repitió el procedimiento general de los Ejemplos de 20 a 32 utilizando los productos de los Ejemplos 5 a 10. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 5. En la tabla 5, * indica que el tricloruro de titanio era TAC 141, en todos los demás experimentos el tricloruro de titanio era TAC 131.

EJEMPLOS 52 a 69.

10. Se repitió el procedimiento general de los Ejemplos 20 a 32 utilizando los productos de los Ejemplos 11 a 19. En la Tabla 6 se dan los resultados obtenidos.

EJEMPLOS 70 a 73.

15. Se estudió el efecto de la molturación en molino - de bolas del compuesto metálico de transición con un compuesto de fósforo.

20. La molturación se realizó en un molino de acero de 6 pulgadas de largo por 3 1/8 pulgadas de diámetro, utilizando una mezcla de 200 bolas de acero de 1/2 pulgada de diámetro y 200 bolas de acero de 1/4 pulgada de diámetro. El compuesto metálico de transición fue el tricloruro de titanio - TAC suministrado por la Toho Titanium Company del Japón, y el compuesto de fósforo fue el producto del Ejemplo 1. Los -

25. dos materiales se introdujeron en el molino como una masa fangosa en pentano, que se evaporó antes de comenzar la molturación. La relación molar entre el TAC 141 y el compuesto de - fósforo fue de 9:1 y la molturación se realizó a 120 r.p.m. durante 24 horas. Durante todo el tiempo se mantuvo en el molino una atmósfera de nitrógeno.

30. -----

415745

T A B L A 5

415745

Ejemplo o ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		AlFt ₃ (mmol)	Conversión en sólido (g/mmol Ti) (a)	Producción de soluble	
	Referencia	Cantidad (mmol)			(%)	(e)
33	V	1	4	30.5	8.6	
34	V	2	4	38.8	5.9	
35	V	3	4	27.5	5.1	
36	V	4	5	17.8	5.1	
37	VI	1	4	28	7.9	
38	VI	2	4	23.8	6.1	
39	VI	3	4	13.4	4.3	
40 [Ⓢ]	VI	1	4	27.7	8.4	
41 [Ⓢ]	VI	2	4	23.6	6.6	
42 [Ⓢ]	VI	3	4	14.2	4.7	
43 [Ⓢ]	VI	3	5	27.6	6.1	
44	VII	1	4	19.2	6.9	
45	VII	2	4	17.5	5.9	
46 [Ⓢ]	VIII	1.2	4	20.1	8.1	
47 [Ⓢ]	VIII	2.1	4	16.6	6.8	
48 [Ⓢ]	IX	0.5	4	26.3	11.0	
49 [Ⓢ]	IX	1.0	4	13.8	8.5	
50 [Ⓢ]	X	0.5	4	30.9	10.9	
51 [Ⓢ]	X	1.0	4	24.0	8.3	
A	ninguna	-	4	31.5	28.5	
B [Ⓢ]	ninguna	-	4	29.3	27.0	



415745

T A B L A 5

Ejemplo ó ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		AlEt ₃ (mmol)
	Referencia	Cantidad (mmol)	
33	V	1	4
34	V	2	4
35	V	3	4
36	V	4	5
37	VI	1	4
38	VI	2	4
39	VI	3	4
40 [ⓧ]	VI	1	4
41 [ⓧ]	VI	2	4
42 [ⓧ]	VI	3	4
43 [ⓧ]	VI	3	5
44	VII	1	4
45	VII	2	4
46 [ⓧ]	VIII	1.2	4
47 [ⓧ]	VIII	2.1	4
48 [ⓧ]	IX	0.5	4
49 [ⓧ]	IX	1.0	4
50 [ⓧ]	X	0.5	4
51 [ⓧ]	X	1.0	4
A	ninguna	-	4
B [ⓧ]	ninguna	-	4

415745



AlEt_3 (mmol)	Conversión en sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
4	30.5	8.6
4	38.8	5.9
4	27.5	5.1
5	17.8	5.1
4	28	7.9
4	23.8	6.1
4	13.4	4.3
4	27.7	8.4
4	23.6	6.6
4	14.2	4.7
5	27.6	6.1
4	19.2	6.9
4	17.5	5.9
4	20.1	8.1
4	16.6	6.8
4	26.3	11.0
4	13.8	8.5
4	30.9	10.9
4	24.0	8.3
4	31.5	28.5
4	29.3	27.0

T A B L A 6

Ejemplo ó ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		Conversión en sólido (g/mmól Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
	Referencia	Cantidad (mmól/l)		
52	XI	0.5	28.2	12.8
53	XI	1.0	22	13.7
54	XII	0.5	27.7	12.7
55	XII	1	23	9.9
56	XIII	0.5	28.1	7.9
57	XIII	1.0	27.8	7.3
58 [‡]	XIV	0.5	29.3	8.9
59 [‡]	XIV	1.0	19.0	6.1
60 [‡]	XV	0.5	32.9	10.2
61 [‡]	XV	1.0	22.7	7.3
62 [‡]	XVI	0.5	39.4	12.5
63 [‡]	XVI	1.0	32.7	10.0
64 [‡]	XVII	0.5	35.6	11.8
65 [‡]	XVII	1.0	40.8	10.1
66 [‡]	XVIII	0.5	25.25	10.0
67 [‡]	XVIII	1.0	16.3	8.1
68 ^{‡‡}	XIX	0.5	32.7	12.0
69 ^{‡‡}	XIX	1.0	28.7	11.0
A	ninguna	-	35	29.0
B [‡]	ninguna	-	29.3	27.0
C ^{‡‡}	ninguna	-	32.5	29.3

[‡] En estos experimentos el tricloruro de titanio fue el TAC 141, en todos los demás experimentos el tricloruro de titanio fue el TAC 131.

^{‡‡} En estos experimentos el tricloruro de titanio fue Stauffer AA.

415745

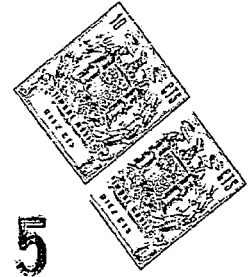
T A B L A 6

Ejemplo ó ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		Conver (g)
	Referencia	Cantidad (mmol/l)	
52	XI	0.5	
53	XI	1.0	
54	XII	0.5	
55	XII	1	
56	XIII	0.5	
57	XIII	1.0	
58 [✕]	XIV	0.5	
59 [✕]	XIV	1.0	
60 [✕]	XV	0.5	
61 [✕]	XV	1.0	
62 [✕]	XVI	0.5	
63 [✕]	XVI	1.0	
64 [✕]	XVII	0.5	
65 [✕]	XVII	1.0	
66 [✕]	XVIII	0.5	
67 [✕]	XVIII	1.0	
68 ^{✕✕}	XIX	0.5	
69 ^{✕✕}	XIX	1.0	
A	ninguna	-	
B [✕]	ninguna	-	
C ^{✕✕}	ninguna	-	

✕ En estos experimentos el tricloruro de titanio fue el tricloruro de titanio fue el TAC 131.

✕✕ En estos experimentos el tricloruro de titanio fue Sta

415745



d 1)	Conversión en sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
	28.2	12.8
	22	13.7
	27.7	12.7
	23	9.9
	28.1	7.9
	27.8	7.3
	29.3	8.9
	19.0	6.1
	32.9	10.2
	22.7	7.3
	39.4	12.5
	32.7	10.0
	35.6	11.8
	40.8	10.1
	25.25	10.0
	16.3	8.1
	32.7	12.0
	28.7	11.0
	35	29.0
	29.3	27.0
	32.5	29.3

no fue el TAC 141, en todos los demás experimentos el

no fue Stauffer AA.

415745

5. En el Ejemplo 70, la polimerización se llevó a cabo como se describe en los Ejemplos 20 a 32, a excepción de que se utilizaron 8 milimoles de trietilo de aluminio y no se añadió ningún compuesto adicional de fósforo aparte del incorporado al tricloruro de titanio por la molturación. En posteriores polimerizaciones que se realizaron y que se indican en los Ejemplos 71 a 73, se utilizó una ulterior cantidad de compuesto de fósforo, añadiéndose esta ulterior cantidad poco después del trietilo de aluminio y media hora antes de añadir el tricloruro de titanio. El procedimiento utilizado y los resultados se resumen en la Tabla 7.

T A B L A 7

15. Nº del Ejemplo	Cuarto componente		Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)	
	Referencia	Cantidad (mmol/l)			
	NADA	NADA	56		6.8
	I	1.5	51		4.2
20.	V	3.0	48		4.6
	VI	3.0	40		4.3

(d) (e) ver Tabla 4.

25.

EJEMPLOS 74 a 76.

El compuesto metálico de transición fue triturado en molino de bolas con un compuesto donador de electrones.

30. El compuesto metálico de transición fue tricloruro de titanio TAC 121 proporcionado por la Toho Titanium Company del Japón, y el donador de electrones fue el óxido de fos



415745

5. fina trifenilo. Los compuestos se añadieron directamente al molino en forma sólida, añadiéndose primero el tricloruro de titanio. El molino utilizado tenía 9 pulgadas de longitud - por 5,1 pulgadas de diámetro y contenía 685 bolas de acero - de 1/2 pulgadas de diámetro. La relación molar entre el tri-cloruro de titanio y el óxido de fosfina trifenilo fue de - 6:1 y la molturación se llevó a cabo a 64 r.p.m. durante 65 horas. En el molino de trituración se mantuvo una atmósfera de nitrógeno en todo momento, durante la carga, la moltura- ción y la descaraga.

10. La polimerización se efectuó según se describió en relación con los Ejemplos 71 a 73 con la adición de cantida- des de compuestos de fósforo del tipo definido. Se efectuó - un ejemplo comparativo (Ejemplo D) sin compuesto de fósforo. 15. En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos.

T A B L A 8

Ejemplo ó ejem- plo comparativo	Cuarto componente		Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
	Referencia	Cantidad (mmol/l)		
74	I	1.5	50	4.1
75	V	2	63	6.3
76	V	5	64	3.8
25. D	NADA	NADA	75	11.4

(d) y (e) ver Tabla 4.

415745



EJEMPLOS 77 a 79.

5. 30 g. de una muestra de $TiCl_3$ puro producido por reducción con hidrógeno de $TiCl_4$ fueron activados por molturación bajo nitrógeno en un molino de acero inoxidable de 3 pulgadas de diámetro y 6 pulgadas de longitud conteniendo 200 bolas de acero de media pulgada y 200 de un cuarto de pulgada. El molino se hizo girar a 120 r.p.m. durante 24 horas.

10. El propileno se polimerizó con este catalizador en condiciones similares a las descritas en los Ejemplos 71 a 73. En la Tabla 9 se dan los resultados obtenidos, junto con un ejemplo comparativo en el que se omitieron los compuestos de fósforo de la polimerización.

15. T A B L A 9

Ejemplo ó ejemplo comparativo	Cuarto componente		Conversión en polímero sólido (g/mmol $TiCl_3$) (d)	Producción de soluble (%) (e)
	Referencia	Cantidad (mmol/l)		
77	I	1.5	21	8.7
78	V	3	25	9.5
79	VI	3	21.5	7.15
E	NADA		23	28.3

20. (d) (e) ver Tabla 4.

30. Si se utiliza tricloruro de titanio sin molturar, en ausencia de un compuesto de fósforo, en un proceso de polimerización tal como el descrito en el Ejemplo 20 a 32, la producción de polímero sólido es de aproximadamente 2,5 g/mi-



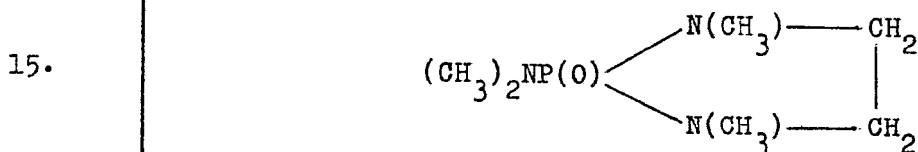
415745

limol Ti y aproximadamente de un 25 a un 28 % de polímero soluble.

EJEMPLOS 80 y 81.

5. Se estudió el efecto de molturar en molino de bolas el compuesto metálico de transición con un diferente compuesto de fósforo del tipo anteriormente definido.

10. La molturación se realizó en el mismo molino de bolas de los Ejemplos 70 a 73. El compuesto metálico de transición fue tricloruro de titanio TAC 141 suministrado por la Toho Titanium Company del Japón, y el compuesto de fósforo fue el Compuesto V, es decir:



20. Este molino se cargó bajo nitrógeno, primero con TiCl_3 y a continuación, y lentamente, con el compuesto de fósforo, agitándose el molino a la temperatura ambiente (15-20°C). La relación molar entre el TAC 141 y el compuesto de fósforo fue de 9:1 y la trituración se efectuó a 120 r.p.m. durante 24 horas. Durante todo el tiempo se mantuvo en el molino una atmósfera de nitrógeno.

25. Las polimerizaciones se realizaron tal como se describe en el Ejemplo 70 y en los Ejemplos 71 a 73.

En la Tabla 10 se dan los resultados obtenidos.



415745

T A B L A 10

Nº del Ejemplo	Cuarto componente		Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
	Referencia	Cantidad (mmol/l)		
5. 80	NADA	-	43.5	14.1
81	V	3	42.5	7.5

(d) (e) ver Tabla 4.

10.

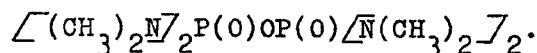
EJEMPLOS 82 a 84.

Se estudió el efecto de triturar en molino de bolas el compuesto metálico de transición con otro compuesto - mas de fósforo del tipo definido.

15.

El molino de bolas fue igual al descrito para los Ejemplos 70 a 73. El compuesto metálico de transición fue - tricloruro de titanio suministrado por la Toho Titanium Com- pany del Japón, y el compuesto de fósforo fue el Compuesto - XIII, es decir:

20.



25.

Se introdujeron los dos materiales en el molino co- mo una pasta lodosa en pentano, que se evaporó en vacío a - unos 50°C antes de comenzar la trituración que se efectuó a la temperatura del ambiente (15 - 20°C). La relación molar - entre el TAC 141 y el compuesto de fósforo fue de 18:1 y la molturación se llevó a cabo a 120 r.p.m. durante 24 horas. - En todo este tiempo se mantuvo el molino bajo atmósfera de - nitrógeno.

30.

Las polimerizaciones se realizaron como se ha des-



415745

5. crito en el Ejemplo 70 y en los Ejemplos 71 a 73. En una ulterior polimerización, se añadió una cantidad de un compuesto donador de electrones poco después del trietilo de aluminio y media hora antes de añadir el tricloruro de titanio molido.

En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos.

T A B L A 11.

10.

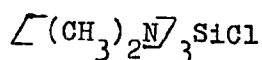
Nº del Ejemplo	Cuarto componente		Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
	Referencia (f)	Cantidad (mmol/l)		
82	NADA	-	61	14.6
15. 83	XIII	1	47.5	5.0
84	S	4	51.5	7.5

15.

Nota a la Tabla 11

20.

(f) El Compuesto S es monocloruro de tris(dimetilamino)silicio



25.

EJEMPLOS 85 a 87.

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 82 a 84, excepto que en la fase del tratamiento en molino de bolas se utilizó una relación molar de 9:1 (entre el TAC 141 y el Compuesto XIII) y el molino fue cargado bajo nitrógeno primero con el TiCl_3 y a continuación lentamente con el com-

30.

415745



puesto de fósforo mientras se agitaba el molino.

Las polimerizaciones se realizaron como se describió en los Ejemplos 82 a 84. En la Tabla 12 se dan los resultados obtenidos.

5.

T A B L A 12

10.

Nº del Ejemplo	Cuarto componente		Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
	Referencia (f)	Cantidad (mmol/l)		
85	NADA	-	45.5	9.1
86	XIII	1	36	6.3
87	S	4	46.2	7.1

15.

(d) (e) ver Tabla 4.

EJEMPLOS 88 y 89.

20.

Se repitió el procedimiento de trituración con molino de bolas de los Ejemplos 85 y 87, excepto que la trituración se efectuó a una temperatura mantenida en la gama de 60 a 65°C. El material triturado se utilizó entonces, inmediatamente, para polimerizar el propileno como se describió en los Ejemplos 82 a 84 sin añadir ninguna cantidad ulterior de compuesto de fósforo. Se obtuvo una producción de 58 g. - de polímero por mol de titanio en el catalizador. La proporción del polímero soluble obtenido fue del 4,5 %, basada en la producción total de polímero. 24 horas después de la trituración en caliente se efectuó otra ulterior polimerización, y en esta ocasión la proporción de polímero soluble subió al 7 %, siendo la producción de polímero de 56 g. de polímero -

25.

30.

415745



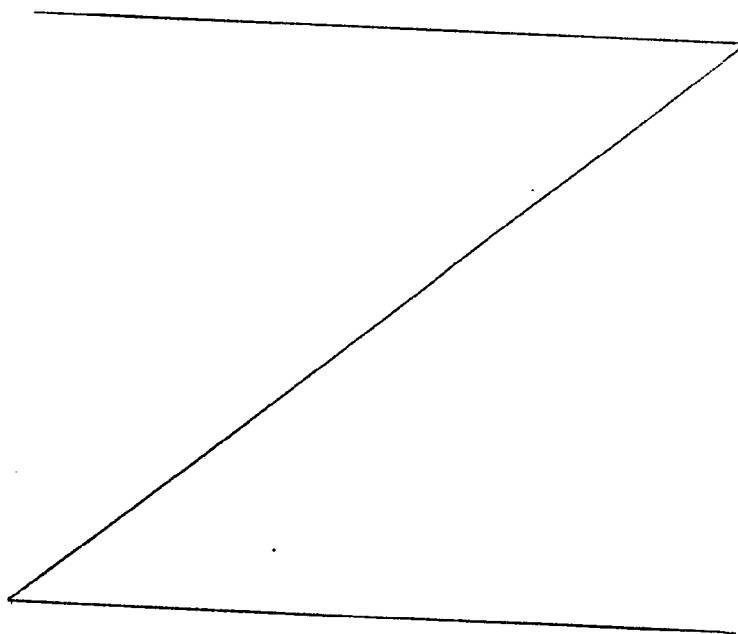
por mMol de titanio en el catalizador.

EJEMPLOS 90 A 92.

5. Se utilizó un sistema catalizador en el que se incorporó un polieno cíclico como cuarto componente del catalizador.

10. El procedimiento utilizado fue generalmente como el que se ha descrito con referencia a los Ejemplos 20 a 32, excepto que el tricloruro de titanio era Stauffer AA y el polieno cíclico (que era cicloheptatrieno - CHT) estaba incluido en el sistema catalizador. El CHT se añadió al trietilo de aluminio antes de que se añadiera el compuesto de fósforo.

En la Tabla 13 se dan los resultados obtenidos.



415745

415745

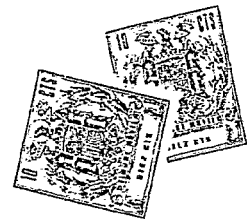
T A B L A 13

Ejemplo o ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		Cantidad de CH_2 (mmol/l)	Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
	Referencia	Cantidad (mmol/l)			
90	I	1	2	16	5.1
91	V	2	2	17	4.2
92	XIII	1	2	18	5.0
F	NADA	NADA	2	14	9.3
C	NADA	NADA	NADA	32.5	29.3

415745

T A B L A 13

Ejemplo o ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		Cantidad de C (mmol/
	Referencia	Cantidad (nmol/l)	
90	I	1	2
91	V	2	2
92	XIII	1	2
F	NADA	NADA	2
C	NADA	NADA	NADA



415745

Cantidad de CHT (mmol/l)	Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
2	16	5.1
2	17	4.2
2	18	5.0
2	14	9.3
NADA	32.5	29.3



415745

EJEMPLOS 93 a 96.

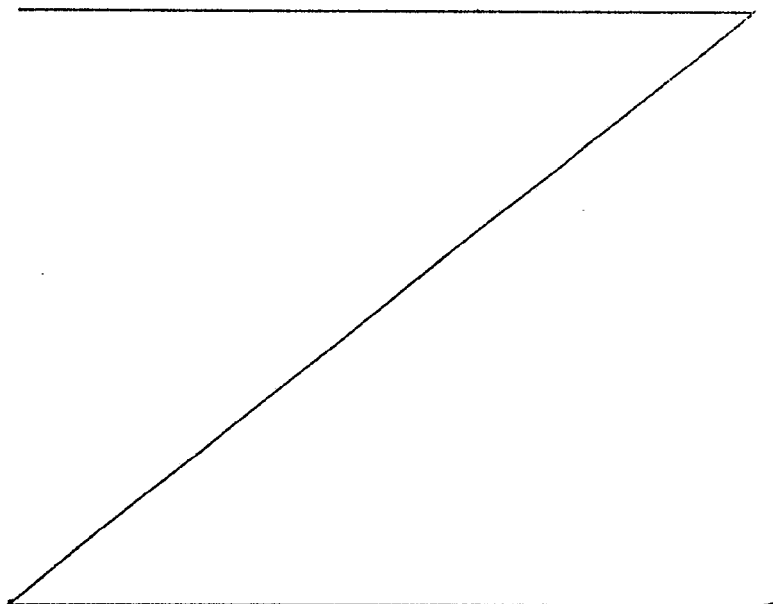
Se probó el efecto de compuestos de fósforo en las polimerizaciones de propileno utilizando cloruro de aluminio dietilo y tricloruro de titanio Stauffer calidad AA. (se cree que este material se obtiene por la reducción de $TiCl_4$ con metal de aluminio y posterior molturación en molino de bolas del polvo seco).

5.

Las condiciones de polimerización fueron como se describe para los Ejemplos 20 a 32, pero utilizando 10 milimoles de Et_2AlCl y 5 milimoles de $TiCl_3$ por litro de diluyente inerte y un tiempo de polimerización de 3 horas.

10.

Los resultados se muestran en la Tabla 14. Con las mismas condiciones, aunque omitiendo el compuesto de fósforo, se llevó a cabo el ejemplo comparativo G.



415745

415745

T A B L A 14

Ejemplo o ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		Producción de soluble (%) (e)
	Referencia	Cantidad (mmol/l)	
93	V	2	10.9 2.6
94	I	1	8.5 3.9
95	XIII	1	10.6 4.0
96	III	2	8.9 1.7
G	ninguna	-	6.0 3.1

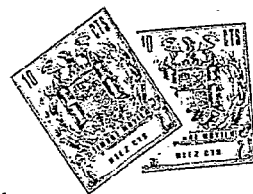
(d) (e) Ver Tabla 4.

415745

T A B L A 14

Ejemplo ó ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		Convers: sólido
	Referencia	Cantidad (mmol/l)	
93	V	2	
94	I	1	
95	XIII	1	
96	III	2	
G	ninguna	-	

(d) (e) Ver Tabla 4.



415745

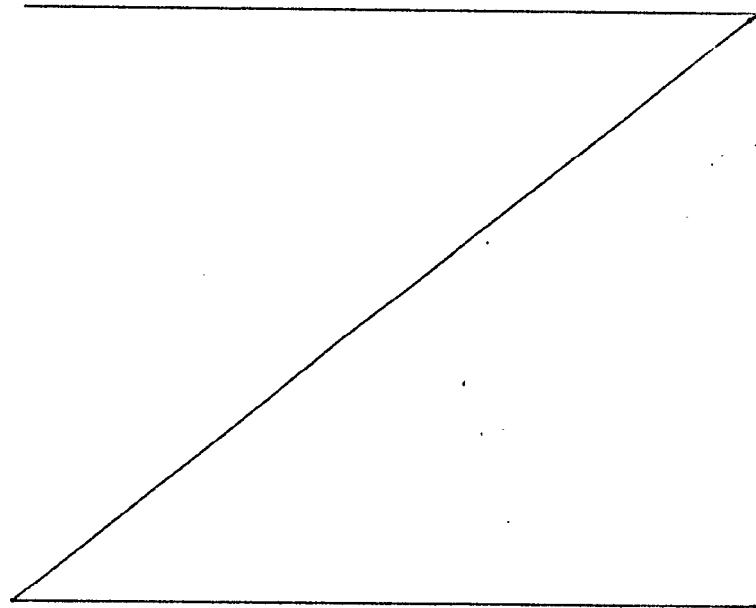
Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
10.9	2.6
8.5	3.9
10.6	4.0
8.9	1.7
6.0	3.1



415745

EJEMPLOS 97 Y 98.

- Se efectuaron polimerizaciones de propileno con un catalizador cuyo componente de tricloruro de titanio se obtuvo por reducción de $TiCl_4$ con sexquicloruro de aluminio etílico añadiendo lentamente 0,9 moles del compuesto de aluminio a 1,0 mol de $TiCl_4$, disolviéndose ambos compuestos en un diluyente de hidrocarburo inerte y agitándose inicialmente la mezcla de reacción a 0°C. Después de 6 horas, la temperatura de la mezcla de reacción se subió a 110°C y, a las 4 horas, se enfrió la masa lodosa y se lavó con hidrocarburo inerte antes de utilizar el catalizador. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en las condiciones de los Ejemplos 93 a 96 y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 15 junto con los resultados de un ejemplo comparativo realizado en ausencia de un compuesto de fósforo.
- 5.
- 10.
- 15.



415745

415745

T A B L A 15

Ejemplo ó ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		Producción de soluble (%) (e)
	Referencia	Cantidad (mmol/l)	
97	V	2	10.4 1.6
98	III	2	7.3 0.36
H	ninguna	-	8.3 1.0

(d) (d) Ver Tabla 4.

415745

T A B L A 15

Ejemplo ó ejemplo comparativo	Compuesto de fósforo		Conver sólido
	Referencia	Cantidad (mmol/l)	
97	V	2	
98	III	2	
H	ninguna	-	

(d) (d) Ver Tabla 4.

415745



Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
10.4	1.6
7.3	0.36
8.3	1.0



415745

EJEMPLO 99.

- Un autoclave de presión de acero inoxidable, de 7 litros, dotado de camisa de circulación de agua y agitador, fue purgado en vacío con propileno seco y finalmente se llevó a la presión atmosférica con gas propileno a unos 25°C. Se introdujeron 36 milimoles de cloruro de aluminio dietílico como una solución molar de 0,75 así como 3 milimoles de una pasta de catalizador de solución molar 0,5. El catalizador consistía en cloruro de aluminio de titanio fabricado por Stauffer Chemical Company como tricloruro de titanio calidad AA que había sido triturado a 120 r.p.m. junto con 0,11 mol de amida octametilpirofosfórica (compuesto XIII) por mol de $TiCl_3$ bajo nitrógeno durante 64 horas en el molino de acero inoxidable utilizado en los Ejemplos 70 a 73.
- Inmediatamente después de la adición del catalizador, se añadieron 5 litros de propileno líquido y se calentó el autoclave a 65°C. Se añadió gas hidrógeno al autoclave en una cantidad igual a 0,15 mol por ciento del propileno. Después de 2 horas y media se ventiló el autoclave recuperándose 1.470 gramos de polímero como polvo de fluidez fácil. El análisis reveló un residuo de 97 partes por millón de titanio en el polímero. Se extrajo el 5,4 % del polímero por heptano hirviendo. El índice de fluidez de fusión del polímero que utilizaba 10 kg. de peso a 190°C se comprobó que era de 7,2.
- Un experimento comparativo con un catalizador que había sido triturado en molino de bolas omitiendo el compuesto de amida pirofosforámica octamética dió una producción algo menor de 1.311 gramos (análisis 109 ppm de Ti). El polímero soluble en heptano llegó al 8,1 %, es decir, que el polímero era menos estereoregular que el contenido utilizando



415745

el compuesto de fósforo.

La proporción de polímero soluble en heptano se de terminó por extracción con heptano hierviéndolo en un extracto Soxhlet.

5.

EJEMPLO 100.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 98 utilizán dose el autoclave con 8 milimoles de aluminio trietilico en lugar del cloruro de aluminio dietílico y 1/2 milimol del mismo catalizador del Ejemplo 99. No se añadió hidrógeno. Después de dos horas y media, se obtuvieron 1.600 grs. de polímero conteniendo ppm de residuo de titanio. La proporción de polímero soluble en heptano fue de 17,4 %.

10.

15.

EJEMPLO 101.

Se repitió el experimento del Ejemplo 100 añadiendo 2 milimoles de amida pirofosfórica octametáfica al aluminio trietilico (8 milimoles) y 1 milimol del catalizador del Ejemplo 99. Después de una hora, se obtuvieron 1.110 grs. de polímero que dió en el análisis un residuo de 43 ppm de titanio. La proporción de polímero soluble en heptano fue del 11,5 %.

20.

Se realizó un ejemplo comparativo utilizando 0,9 milimoles de TAC 131 y 4,4 milimoles de trietilo de aluminio, en el mismo autoclave y añadiendo 6 litros de propileno líquido. La polimerización se realizó durante la noche (unas 17 horas) y el producto obtenido contenía 99 ppm de titanio y fue un material pegajoso conteniendo aproximadamente un 60 % de polímero soluble en heptano.

25.



415745

EJEMPLO 102.

5. Se cargó un autoclave de reacción de 8 litros con un agitador montado verticalmente de manera que los lados - del recipiente fueran rascados, con 400 grs. de polímero soporte de polipropileno seco y se purgó en vacío con gas de propileno puro y seco a 70°C. Se detuvo el agitador y se añadieron 6 milimoles de aluminio trietilico como solución molar 1,5 en heptano. Se agitó durante 5 minutos el contenido del autoclave, se detuvo de nuevo la agitación y se añadió 1 milimol de catalizador (tricloruro de titanio Stauffer calidad AA que había sido molturado en molino de bolas con 0,11 mol de amida pirofosfórica octametilica como en el Ejemplo -
10. 99) como una pasta en heptano. Se puso de nuevo en marcha el agitador y se puso a presión el autoclave con propileno hasta 400 libras/pulgada cuadrada de presión durante 45 minutos. Se permitió que procediera adelante la polimerización manteniendo la presión del gas a 400 libras/pulgada² durante una
15. hora y tres cuartos mas, comenzando a una temperatura de 67° y subiendo hasta 80°C. El autoclave fue ventilado y se retiró el polímero como material que podía reducirse fácilmente a polvo con gran fluidez. El aumento de peso fue de 1.720 g. El polímero formado en la polimerización de fase gaseosa con
20. tenía 14,1 % de polímero extraible por ebullición de heptano y el análisis dió un contenido residual de titanio de 28 ppm.
25. En el experimento repetido omitiendo el compuesto de fósforo, se obtuvo una producción similar de polímero, pero era de naturaleza pegajosa y el polímero soluble en heptano
30. no llegaba hasta cerca del 50 %.



415745

EJEMPLOS 103 Y 104.

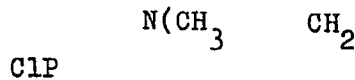
Se utilizó el catalizador descrito en el Ejemplo - 99 para polimerizar propileno tanto en presencia como en ausencia de una cantidad ulterior de compuesto de fósforo utilizando condiciones de polimerización similares a las utilizadas en los Ejemplos 70 a 73. Las condiciones utilizadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 16.

5.

EJEMPLO 105.

10.

Preparación de



15.



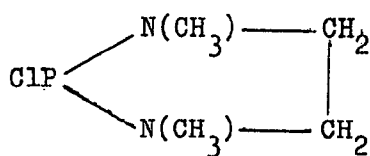
Se cargaron 68,8 g. (0,5 mol) de PCl_3 y 150 ml. de piridina, bajo corriente de nitrógeno seco, en un matraz de 500 ml. y tres cuellos dotado de agitador, condensador y embudo cuentagotas. Se enfrió el matraz en baño de hielo y se añadió gota a gota y bajo protección de nitrógeno seco una solución de 44 g. (0,5 mol) de diamina N,N'-dimetiletileno. Al terminar la adición de la diamina se agitó la mezcla de reacción durante 1 hora a la temperatura del ambiente. Se filtró el hidrocloreuro de piridina sólido bajo y nitrógeno y se lavó con una pequeña cantidad de piridina. Los lavados y el filtrado se evaporaron en un evaporador rotativo a presión reducida (60 mm.) y el residuo se destiló fraccionalmente a presión reducida. Se recogió la fracción que se destiló a 70° (0,8 mm.) siendo identificada como

20.

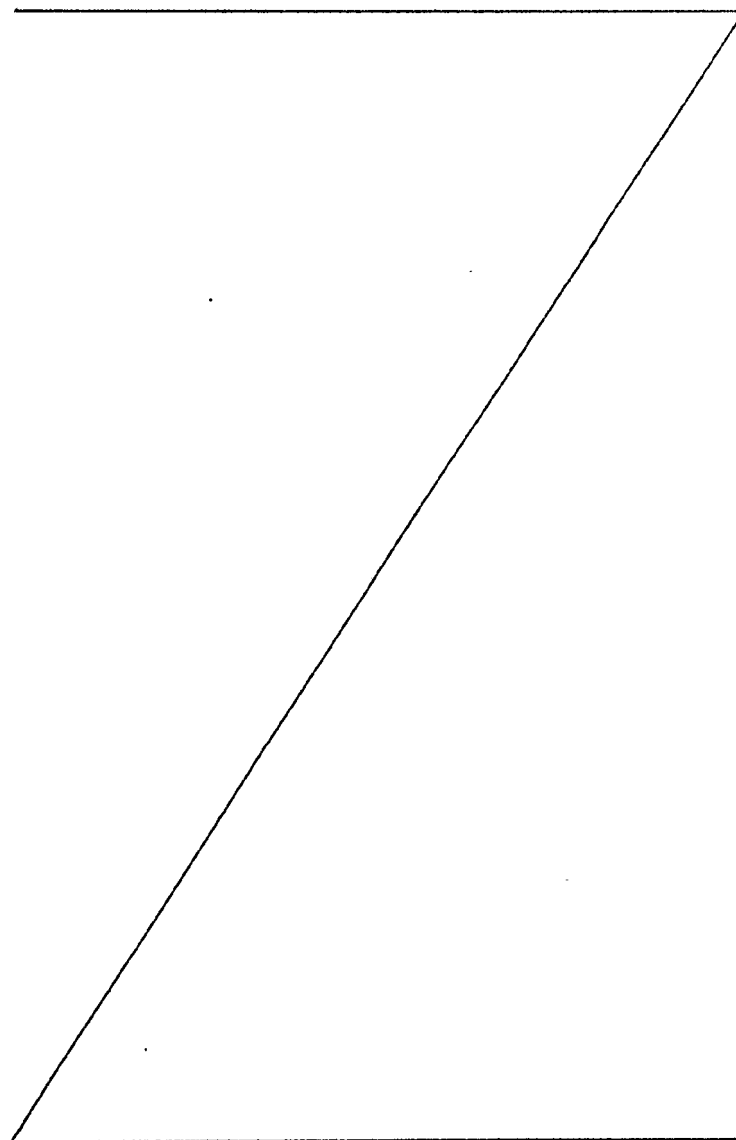
25.

30.

415745



5.



415745

415745

T A B L A 16

Ejemplo	Compuesto adicional de fósforo		Cantidad (mmol/l)	AlEt ₃ (mmol/l)	Conversión en polímero sólido (E/mmól Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
	Referencia	Cantidad (mmol/l)				
103	V	2.5	9.3	43.6	3.9	
104	NADA	NADA	8.0	63.7	7.2	

415745

T A B L A 16

Ejemplo	Compuesto adicional de fósforo		AlEt ₃ (mmol/l)
	Referencia	Cantidad (mmol/l)	
103	V	2.5	9.3
104	NADA	NADA	8.0



415745

Co AlEt_3 (mmol/l.)	Conversión en polímero sólido (g/mmol Ti) (d)	Producción de soluble (%) (e)
9.3	43.6	3.9
8.0	63.7	7.2



415745

EJEMPLO 106.

5. Se utilizó el compuesto de fósforo obtenido en el Ejemplo 105 para polimerizar propileno utilizando la técnica descrita en los Ejemplos 20 a 32. El catalizador utilizado consistía en 2 milimoles de $TiCl_3$ (Stauffer calidad AA), 12 milimoles de trietilo de aluminio y 2 milimoles del compuesto de fósforo del Ejemplo 105. Se obtuvo una producción de 14,15 g. de polímero/milimol de Ti, siendo de 10,7 % la proporción de polímero soluble.

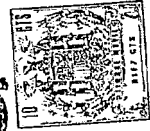
10.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de Patente, presentadas en Inglaterra, con fechas y bajo los números que a continuación se detallan:

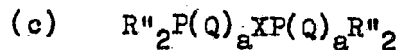
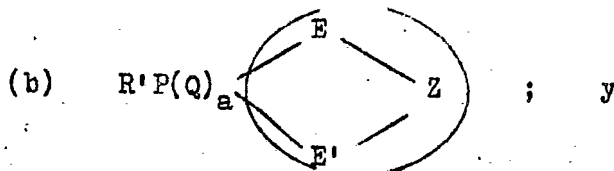
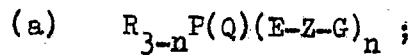
20. 27008/72 de 9 de junio de 1972,
27009/72 de 9 de junio de 1972,
27010/72 de 9 de junio de 1972,
31884/72 de 7 de julio de 1972,
7985/73 de 19 de febrero de 1973,
25. 7986/73 de 19 de febrero de 1973,
7987/73 de 19 de febrero de 1973,

30. acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTOS



TO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS OLEFINICOS, caracterizándose por lo siguiente:

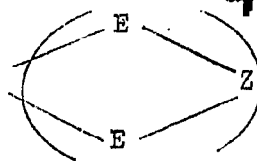
- 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros olefinicos, caracterizado porque comprende poner en contacto al menos un monómero olefinico tal como buteno-1, 4-metilpenteno-1, ó particularmente propileno, con un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende (1) un compuesto sólido de un metal de transición de los Grupos IVA a VIA en donde dicho metal tiene una valencia inferior a su máxima, (2) un compuesto organo-metálico de aluminio, ó de un metal de no-transición del Grupo II del Sistema Periódico, ó un complejo de un compuesto organo-metálico de un metal de no-transición del Grupo I ó II del Sistema Periódico y un compuesto organo-alúminico; y (3) al menos un compuesto de fósforo seleccionado entre los materiales de las fórmulas:



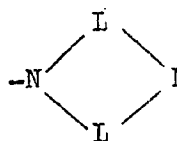
20. en donde cada grupo R es, independientemente, un halógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo $-NR'''$ ó $-OR'''$ ó un grupo heterocíclico; R' es R ó un grupo (E-Z-G); R'' es R' ó ambos grupos unidos al mismo átomo P formando un grupo.

me

415745



R''' es un grupo hidrocarbilo, X es -O-, -NR''', -E(CH₂)_mE- ó



-N-; R''' es hidrógeno ó R'''; cada L es un radical

hidrocarbilo bivalente y pueden ser iguales o diferentes;

5. cada E es -O-, -S- ó -NR'''- y pueden ser iguales o diferentes;

E' es -S- ó -NR'''-; G es -OR''', -SR''', -PR'''₂, -NR'''₂ ó un

sistema de anillo heterocíclico en el que el heteroátomo es

O, S, N ó P; Q es un átomo de oxígeno o azufre; Z es un ra-

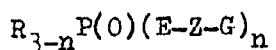
10. dical bivalente de manera que E y G, ó E y E' ó E y E estén

separados por no más de 3 átomos de carbono; cada a es inde-

pendientemente cero o uno; m es un entero positivo; y n es

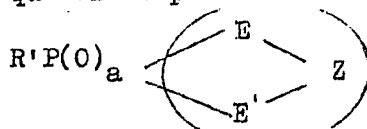
1, 2 ó 3.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la polimerización se efectúa utilizando
15. un catalizador en el que el compuesto de fósforo es de fórmu-
mula:



en la que E, G, R, Z y n son según se definen anteriormente.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la polimerización se efectua utilizando un
20. catalizador en el que el compuesto de fósforo es de fórmula:



MGE



en la que E, E', R', Z y a son según se definen anteriormente.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa utilizando un catalizador en el que el compuesto de fósforo es de fórmula:



en la que R'', X y a son según se definen anteriormente.

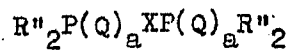
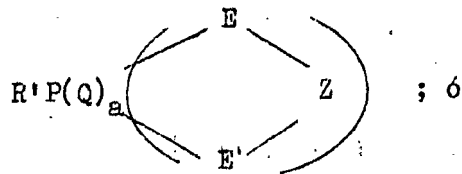
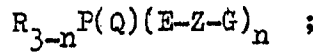
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, 3 ó 4, caracterizado porque, en el catalizador de polimerización para cada proporción molecular del componente (1), hay presente de 0,05 a 20, preferentemente de 1 a 20 proporciones moleculares del componente (2) y de 0,01 a 10, preferentemente 0,1 a 4 proporciones moleculares del componente (3), no siendo mayor la cantidad del componente (3) a la cantidad del componente (2).

15. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, caracterizado porque la polimerización se efectúa con un catalizador en que el componente (1) del catalizador está en forma finamente dividida, y preferentemente ha sido triturado especialmente por mlturación en molino de bolas en estado seco.

20. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la polimerización se efectúa con un catalizador en que el componente (1) ha sido triturado con al menos un compuesto adicional que puede ser o bien un compuesto de fósforo de fórmula:

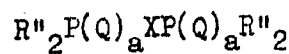
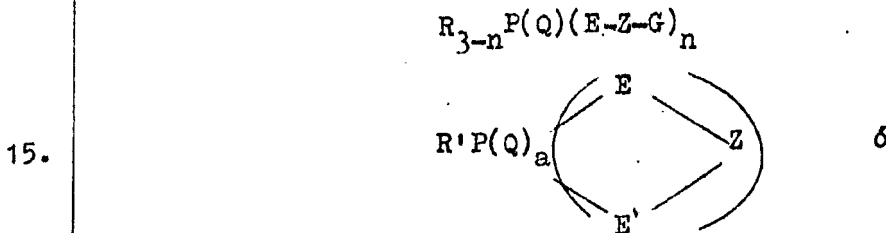
MGE

415745



5. donde R, R', R'', E, E', G, Q, X, Z, a y n son todos tal como ya se han definido, o bien un compuesto donador de electrones que sirve para afectar la actividad y/o estereospecificidad del catalizador.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la polimerización se efectúa utilizando un catalizador que incluye una cantidad adicional, además del material que ha sido triturado con el compuesto metálico de transición, de al menos un compuesto que es un compuesto de fósforo del tipo



m/e

415745



donde R, R', R'', E, E', G, Q, Z, X, a y n son todos tal como ya se han definido anteriormente, ó un compuesto donador de electrones que puede afectar la actividad y/o esteospecificidad del catalizador.

5.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3, 4 y 6, caracterizado porque la polimerización se efectúa utilizando un catalizador que incluye un compuesto donador de electrones que es una amina, incluyendo las aminas heterocíclicas, una diamina, una alcanolamina, una amida, urea o un derivado de la urea, un compuesto organo-fosfórico, un silano o un siloxano, un éster, un éter, una cetona, o un alcohol.

10.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3, 4, 6 y 9, caracterizado porque la polimerización se efectúa en un catalizador en que el compuesto metálico de transición (1) no se permite que se ponga en contacto con el compuesto de fósforo (3); o cualquier compuesto donador de electrones, que esté opcionalmente presente, en ausencia del compuesto organo-metálico que es el componente (2) del catalizador aparte de cuando el compuesto metálico de transición es triturado junto con el mencionado compuesto de fósforo o el citado compuesto donador de electrones.

15.

20.

25.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3, 4, 6, 9 y 10, caracterizado porque la polimerización se efectúa utilizando un catalizador en que el compuesto metálico de transición ha sido triturado con el compues-

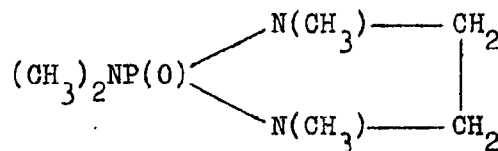
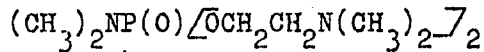
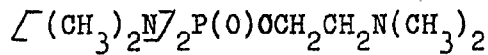
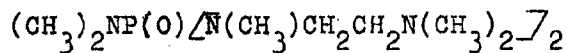
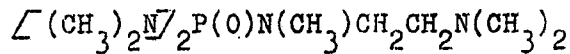
ME



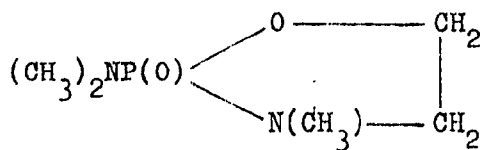
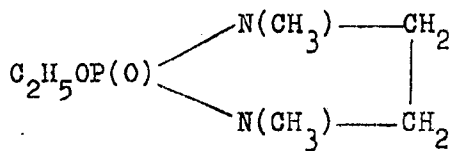
to de fósforo y/o el compuesto donador de electrones u
zando un exceso molar del compuesto metálico de transición
particularmente una relación molar entre el compuesto metá-
lico de transición y el compuesto de fósforo y/o el compuesto
5. donador de electrones de al. menos 6:1.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 11, caracterizado porque la polimeriza-
ción se efectúa utilizando un catalizador en que el compo-
nente (3), es al menos un compuesto de fórmula:

10.



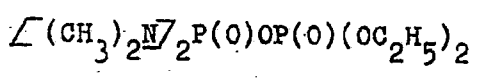
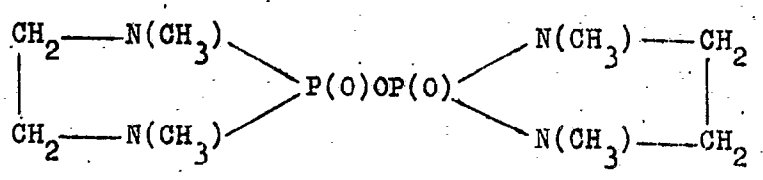
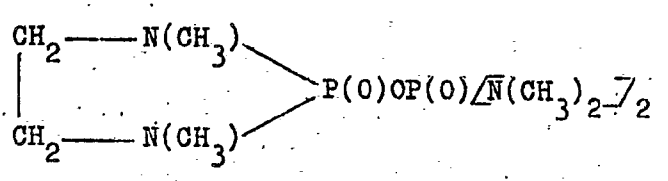
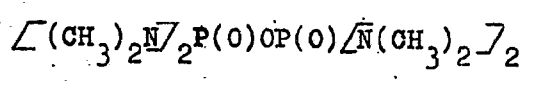
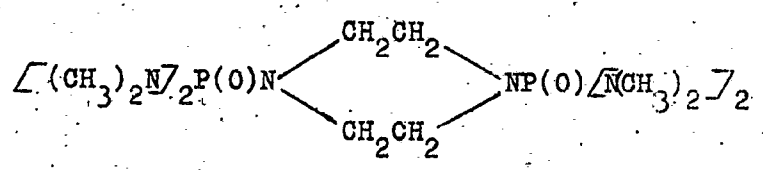
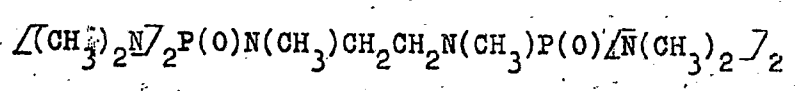
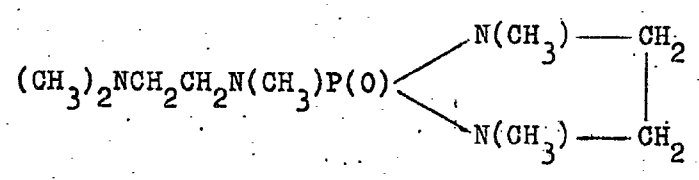
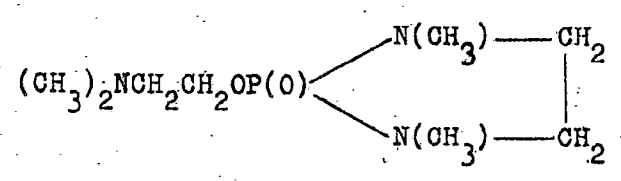
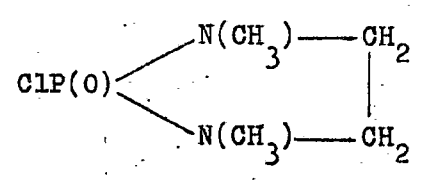
15.



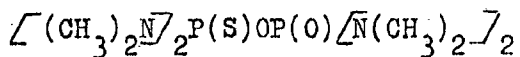
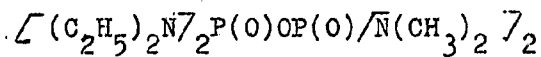
m/e



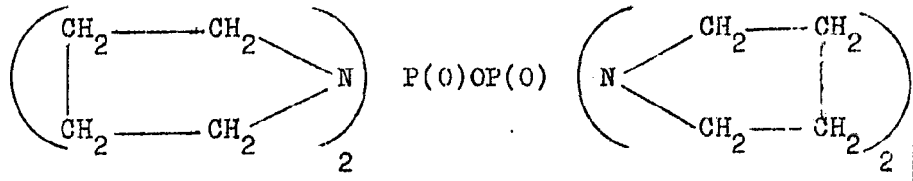
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



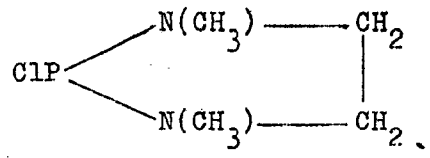
MG



5.

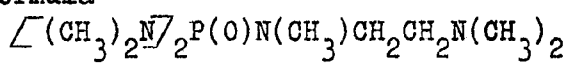


10.



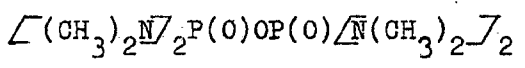
15.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones 1 a 12, caracterizado porque la polimerización se
efectua utilizando un catalizador en que el compuesto metá-
lico de transición ha sido triturado con un compuesto de fós-
foro de fórmula



20.

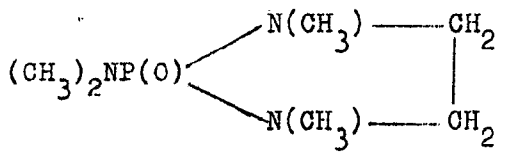
ó bien



25.

y el catalizador incluye opcionalmente otro componente que -
es uno de dichos compuestos de fósforo ó un compuesto de fór-
mula

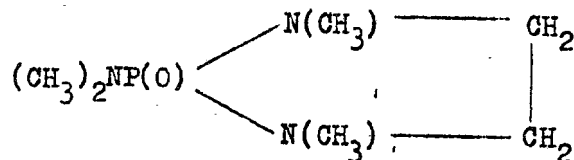
30.



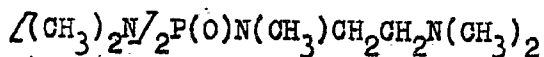
mE



- 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la polimerización se efectúa utilizando un catalizador en que el compuesto metálico de transición ha sido triturado con óxido de trifenilfosfina e incluye otro componente que es un compuesto de fósforo de fórmula

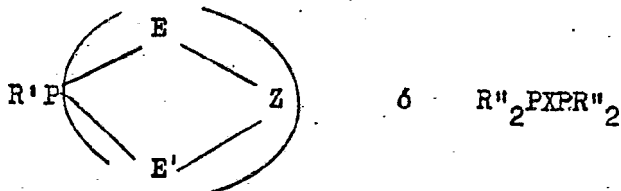


o bien



- 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el monómero de olefina se contacta con el catalizador en presencia de etileno como un comonómero.

- 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la polimerización se efectúa con un catalizador que comprende tricloruro de titanio en una concentración de C_T milimoles/litro; trietilo de aluminio en una concentración de C_A milimoles/litro y un compuesto de fósforo del tipo:



en una concentración de la gama de

ME

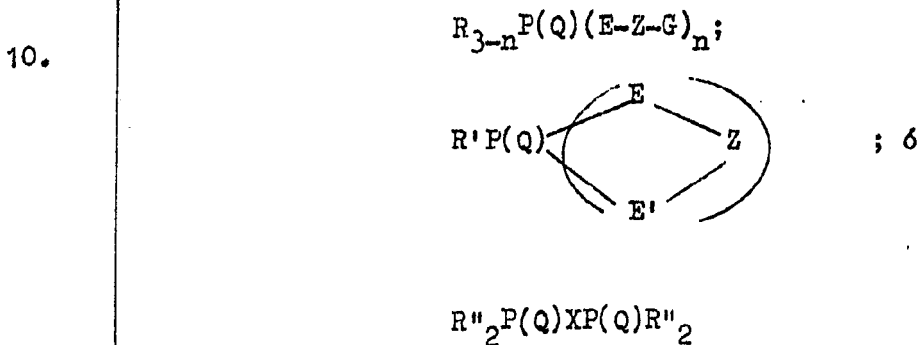
415745



$$\frac{C_T}{4f} \quad \text{a} \quad \frac{C_A}{2f} \quad \text{milimoles/litro}$$

donde f es el número de grupos funcionales que contienen átomos O y/o N en el compuesto de fósforo.

5. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la polimerización se efectúa con un catalizador que comprende tricloruro de titanio en una concentración de C_T milimoles/litro; trietilo de aluminio en una concentración de C_A milimoles/litro y un compuesto de fósforo del tipo



en una concentración en la gama de

$$\frac{C_T}{10f} \quad \text{a} \quad \frac{C_A}{4f} \quad \text{milimoles/litro}$$

15. donde f es el número de grupos P(Q) por molécula en el compuesto de fósforo.

18.- Procedimiento para la obtención de polímeros olefinicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la

ME



415745

presente Memoria.

Esta Memoria consta de 91 hojas escritas a máquina por una sola cara.

2º AGO. 1975

Madrid,

5.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. GOMEZ ACEAJO Y COMPA
P. P. Firmador: L. Casin Fernández

CE