

4 1 3 1 5 6



418 156

P.- 55.252
S. 72/31
Add. à S.71/50

Int. Cl.: C 0 8 F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar 1er. CERTIFICADO DE ADICION en ESPAÑA

a nombre de SOLVAY & CIE

sociedad anónima belga

con domicilio en rue du Prince Albert 33, Bruselas,
Bélgica.

por: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 402.173, solicitada el 27 de Abril de 1972, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN SISTEMA CATALITICO DESTINADO A UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA DE LAS ALFA-OLEFINAS"

(Clase Internacional C08f)

4.9.73

- 1 -

**POOR
QUALITY**

418156



La presente invención se refiere a comple-
jos catalíticos sólidos utilizables para la polimeri-
zación de alfa-olefinas, que presentan resultados me-
jorados.

5 En la Solicitud de Patente principal 402.173
presentada el 27-4-1972 a nombre de la firma Solici-
tante, se describen complejos catalíticos sólidos a
base de $TiCl_3$, caracterizados por una superficie espe-
cífica superior a $75 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 Estos complejos catalíticos se preparan re-
duciendo $TiCl_4$ por medio de un alcohol-aluminio, sepa-
rando eventualmente el sólido reducido a base de $TiCl_3$
de su medio de formación, tratando este sólido reduci-
do por medio de un agente formador de complejos, sepa-
15 rando eventualmente el exceso de este último, poniendo
en contacto el sólido así tratado con $TiCl_4$ y separando
el complejo catalítico así formado.

20 Estos complejos catalíticos se caracterizan
por una actividad netamente superior a la de los sis-
temas conocidos y por una estereoespecificidad muy bue-
na.

25 No obstante, se ha comprobado, que debido
al almacenamiento, la actividad de estos catalizadores
puede disminuir durante el transcurso del tiempo. Por
consiguiente, sería necesario utilizar el catalizador



poco tiempo después de su fabricación si se quiere reproducir durante el transcurso del tiempo la misma actividad catalítica.

5 La firma Solicitante ha encontrado, entretanto, que la resistencia al envejecimiento de los complejos catalíticos mejor fuertemente preactivando el complejo catalítico por medio de un preactivador escogido entre los compuestos orgánicos de los metales de los grupos Ia, IIa, IIb y IIIb de la Tabla Periódica, poco tiempo después de su preparación.

10

La presente invención se refiere, por tanto, a complejos catalíticos sólidos para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas, a base de $TiCl_3$, de superficie específica superior a $75 \text{ m}^2/\text{g}$ conforme a la reivindicación 1ª de la Patente principal, que son preactivados poco tiempo después de su preparación poniéndoles en contacto con un preactivador escogido entre los compuestos orgánicos de los metales de los grupos Ia, IIa, IIb y IIIb de la Tabla Periódica.

15

20 La preparación de los complejos catalíticos conforme a la invención comprende las etapas siguientes:

a) reducción de $TiCl_4$ en un producto sólido a base de $TiCl_3$, por medio de un reductor de fórmula general AlR_nX_{3-n} en la que R es un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, X es un halógeno y n es un número tal que $0 < n \leq 3$.

25 b) tratamiento del sólido reducido preparado de este modo por medio de un agente formador de complejos.

418 156



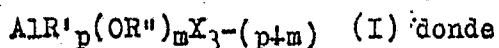
c) reacción del sólido tratado de este modo con $TiCl_4$

d) separación del sólido catalítico así formado y eventualmente lavado para eliminar las últimas trazas de $TiCl_4$.

5 e) preactivación del sólido catalítico por un preactivador escogido entre los compuestos orgánicos de los metales de los grupos Ia, IIa, IIb y IIIb de la Tabla Periódica.

10 Las etapas a) a d) son las mismas que las del procedimiento de preparación descrito en la Patente principal.

Se utiliza de preferencia para la preactivación un compuesto orgánico de aluminio de la fórmula



15 -R' y R'' son idénticos o diferentes, y se escogen entre los radicales hidrocarbonados que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, de preferencia de 1 a 12 átomos de carbono y en particular entre los radicales, alcoholo, arilo, arilalcoholo, alcoholarilo y cicloalcoholo; los mejores
20 resultados se obtienen cuando R' y R'' contienen de 2 a 6 átomos de carbono.

-X es un halógeno, de preferencia cloro

-p es un número cualquiera tal que $0 \leq p \leq 3$ y de preferencia tal que $1,5 \leq p \leq 2,5$.

25 -m es un número cualquiera tal que $0 \leq m \leq 1$ y de preferen-

418 156



cia tal que $0,3 \leq m \leq 0,8$; y donde $0 \leq p+m \leq 3$.

La cantidad de preactivador utilizada es tal que la proporción molar del preactivador agente formador de complejos presente en el complejo catalítico es superior o igual a 1. De preferencia, la cantidad de preactivador es tal que la proporción atómica aluminio/titanio en el medio de activación está comprendida entre 0,01 y 20. Los mejores resultados se obtienen cuando la proporción atómica aluminio/titanio esta comprendida entre 0,03 y 7,5.

La temperatura de preactivación no es crítica. Se opera ventajosamente a una temperatura comprendida entre -10 y $+100^{\circ}\text{C}$.

Del mismo modo, la duración del tratamiento no es crítica. Preferentemente, se utiliza una duración comprendida entre 1 y 80 minutos.

Por el contrario, el momento en que se efectúa el tratamiento de preactivación es una característica esencial de la invención; es indispensable que este tratamiento se efectúe menos de 10 horas y de preferencia menos de 3 horas después de la preparación del complejo catalítico. Los mejores resultados se obtienen cuando este tratamiento se efectúa menos de una hora después de la preparación del complejo; el tratamiento de preactivación se efectúa ventajosamente después de la reacción del sólido tratado con TiCl_4 , una vez se separa este último del complejo catalítico.

La preactivación se efectúa generalmente por me-

418 156



5 dio de una solución de preactivador en un disolvente inerte, de preferencia hidrocarbonado. Este disolvente es generalmente idéntico al disolvente utilizado en el momento del lavado del complejo catalítico y/o al diluyente utilizado para la polimerización.

10 Los complejos catalíticos preactivados, preparados de este modo, no difieren más que un poco desde el punto de vista de sus propiedades físicas, de los complejos catalíticos no activados. Se presentan en forma de partículas esféricas que tienen una estructura y una densidad uniformes, cuyo diámetro está comprendido en general entre 5 y 100 micras, cuyo peso específico aparente es elevado, en general superior a 0,6 kg/dm³. Están constituidos por partículas esféricas constituidas por un aglomerado de micropartículas de forma más o menos
15 esférica que tienen un diámetro comprendido entre 0,05 y 1 micra y que presentan una estructura esponjosa, debido al hecho de que están constituidas por cristalitas cuyas dimensiones son del orden de 50 a 100 Å.

20 La estructura particular de las partículas de los complejos preactivados de la invención puede ser resumida, tal como la de los complejos no activados, dándoles la denominación de "espongioesferas".

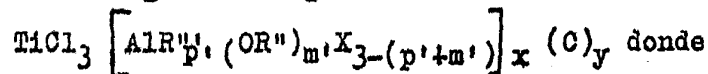
25 Los complejos catalíticos preactivados de la invención tienen una superficie específica superior a 75m²/g, de preferencia superior a 100 m²/g y que pueden alcanzar 200m²/g. Son a base de un TiCl₃ de color violáceo pertenecientes a la forma crista-



lina delta siguiendo la clasificación generalmente adoptada (Journal of Polymer Science, 51, 1961, p. 399-420).

5 Las posiciones de las rayas de los espectros de difracción de rayos X de los complejos catalíticos preactivados son idénticas, en la precisión de las medidas cercanas, a las de los complejos catalíticos no activados.

10 Cuando el compuesto utilizado para la preactivación del complejo catalítico es un compuesto orgánico de aluminio de fórmula (I), los complejos catalíticos preactivados de la presente invención corresponden a la fórmula general siguiente:



-Rⁿ tiene la significación anteriormente indicada para Rⁱ

15 -Rⁿ y X tienen las significaciones anteriormente citadas

-(p'+m') es superior o igual a 0 e inferior o igual a 3;

de preferencia $0 \leq (p'+m') \leq 2$; los mejores resultados se obtienen cuando (p'+m') vale 1

-m' \leq m tal como se ha indicado anteriormente

20 -0 \leq p' \leq 3

-x designa el número de moléculas del compuesto de aluminio por molécula de TiCl₃; este número es inferior a 1 y, de preferencia, inferior a 0,50; es generalmente superior al factor x que caracteriza al mismo número de moléculas en los complejos catalíticos no preactivados.

25

418 156



-C es el agente formador de complejos utilizado para preparar el sólido tratado

5 -y designa el número de moléculas de agente formador de complejos por molécula de $TiCl_3$; este número es inferior a 0,009 e inferior al número y que caracteriza el mismo número de moléculas en los complejos catalíticos no preactivados.

10 Según la presente invención, es posible igualmente tratar los complejos catalíticos preactivados por medio de una alfa-olefina, por lo menos cuya molécula contiene de 2 a 18 átomos de carbono y de preferencia de 2 a 6 átomos de carbono, tales como el etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, metilbuteno-1, hexeno-1, 15 los 3- y 4-metilpenteno-1 y el vinilciclohexeno. Se efectúa de este modo una prepolimerización. Este tratamiento puede efectuarse o no en presencia de una nueva cantidad de activador organometálico. Puede ser simultánea con el tratamiento de preactivación o subsiguiente.

20 La prepolimerización puede ser efectuada según no importa que procedimiento conocido: en solución o suspensión en un disolvente o un diluyente hidrocarbonado que se escoge, de preferencia, entre los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como el propano, butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, o sus mezclas. Igualmente se puede llevar a 25

418156



cabo la prepolimerización en el monómero o uno de los monómeros mantenidos en estado líquido o incluso en fase gaseosa.

5 La temperatura de prepolimerización se escoge generalmente entre -10 y $+100^{\circ}\text{C}$ y de preferencia entre 20 y 80°C cuando se opera en suspensión. La presión se escoge generalmente entre la presión atmosférica y 50 atmósferas y de preferencia entre 1 y 25 atmósferas. Esta presión es, por supuesto, función de la
10 temperatura utilizada.

La cantidad de complejo catalítico preactivado empleada se determina en función de su contenido en TiCl_3 . En general se escoge de modo que su concentración del medio de prepolimerización sea superior a $0,01$ moles
15 de TiCl_3 por litro de diluyente, de monómero líquido o de volumen del reactor, y de preferencia, superior a $0,1$ moles por litro.

La proporción de las cantidades de compuesto organometálico y de complejo catalítico preactivado no
20 es crítica tampoco. Generalmente se la escoge de modo que la proporción molar compuesto organometálico total/ TiCl_3 presente en el complejo catalítico preactivado, sea superior a $0,5$.

La cantidad de monómeros empleada en la prepolimerización es tal que la proporción entre el peso
25

418156



total del prepolímero al peso del complejo catalítico preactivado, es inferior a 1000. Varía en función de las propiedades exigidas y de la utilización prevista del prepolímero: si este último se destina a catalizar una polimerización en suspensión, se buscará obtener un prepolímero de granulometría relativamente fina y se limitará, de preferencia, la proporción másica del prepolímero al complejo catalítico preactivado, a un valor comprendido entre 1,5 y 5. Por el contrario, si el prepolímero se destina a ser utilizado en una polimerización en fase gaseosa, en lecho fluidizado o agitado, se escogerá la proporción de preferencia entre 100 y 1000.

La duración de prepolimerización no es crítica y es función de la cantidad de monómeros que se prepolimeriza. En general, la duración está comprendida entre 2 y 40 minutos.

El prepolímero obtenido de este modo puede ser utilizado, como constituyente catalítico de la polimerización propiamente dicha, sin tratamiento ulterior o puede ser separado de su medio de formación por decantación o filtración.

Los complejos catalíticos preactivados de la invención son utilizados eventualmente después de la polimerización, para polimerizar las alfa-olefinas en las



mismas condiciones que las especificadas en la patente principal y permiten obtener polímeros altamente cristalinos.

En el momento de esta polimerización, se puede todavía añadir de nuevo un compuesto organometálico escogido entre los compuestos orgánicos de los metales de los grupos Ia, IIa, IIb y IIIb de la Tabla Periódica y de preferencia escogido entre los compuestos orgánicos de aluminio de la fórmula $AlR_p^{IV} (OR^V)_m X_3$ ($p+m=3$) en la que R^{IV} , R^V , p y m tienen respectivamente el mismo significado que R''' , R'' , P y m anteriores, siendo estos compuestos idénticos o diferentes pero de la misma naturaleza que los utilizados como preactivadores del complejo catalítico. Los mejores resultados se obtienen utilizando el cloruro de dietilaluminio y/o un haluro de alcoholalcoxialuminio, porque éstos aseguran una actividad y una estereoespecificidad máximas del sistema catalítico.

Los sistemas catalíticos definidos de este modo se aplican a la polimerización de olefinas con insaturación terminal, cuya molécula contiene de 2 a 18 y, de preferencia, de 2 a 6 átomos de carbono, Son particularmente interesantes para la polimerización del propileno. Igualmente se aplican a la copolimerización de estas alfa-olefinas entre sí, así como con diolefina que comprende de 4

418156



a 18 átomos de carbono.

Todavía se aplican a la fabricación de copolímeros denominados de bloques que están constituidos a partir de alfa-olefinas. Estos copolímeros de bloques consisten en sucesiones de segmentos de cadena de longitudes variables; cada segmento consiste en un homopolímero de una alfa-olefina o en un copolímero estadístico que comprende, por lo menos, dos alfa-olefinas.

El procedimiento de la invención se aplica particularmente bien a la fabricación de homopolímeros del propileno y de copolímeros que contienen en total, por lo menos 50% en peso de propileno y, de preferencia, 75% en peso de propileno.

La polimerización puede efectuarse según no importa que procedimiento conocido; en solución o en suspensión en un disolvente o un diluyente hidrocarbonado que se escoge de preferencia entre los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como el butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano o sus mezclas. Se puede igualmente llevar a cabo la polimerización en el monómero o uno de los monómeros mantenido en estado líquido o incluso en fase gaseosa. En esta última técnica, es particularmente ventajoso el empleo de un prepolímero.



La temperatura de polimerización se escoge, generalmente, entre 20 y 200°C y de preferencia, cuando se opera en suspensión, entre 50 y 80°C. La presión se escoge generalmente entre la presión atmosférica y 5 50 atmósferas y de preferencia entre 10 y 25 atmósferas. Esta presión es, por supuesto, función de la temperatura utilizada.

La polimerización puede ser efectuada en forma continua o discontinua.

10 La preparación de los copolímeros llamados de bloques puede hacerse igualmente según los procedimientos conocidos.

La cantidad de complejo catalítico preactivado y prepolimerizado empleada, se determina en función 15 de su contenido en $TiCl_3$. En general se escoge de modo que la concentración del medio de polimerización sea superior a 0,01 mmoles de $TiCl_3$ por litro de diluyente, de monómero líquido o de volumen de reactor y de preferencia superior a 0,2 mmoles por litro.

20 El peso molecular de los polímeros fabricados según el procedimiento de la invención, puede regularse por adición al medio de polimerización de uno o de varios agentes de regulación del peso molecular como el hidrógeno, el zinc-diétilo, los alcoholes, los éteres y 25 los haluros de alcohol.

418 156



La estereoespecificidad de los complejos catalíticos preactivados de la invención es sumamente elevada y aproximadamente igual a la de los complejos antes de la preactivación.

5 La actividad de los complejos catalíticos preactivados de la invención es tan elevada como la de los complejos catalíticos no preactivados.

10 Además, los complejos catalíticos preactivados de la invención conservan su actividad de partida un mayor tiempo que los complejos catalíticos de la Solicitud de Patente principal. Debido a este hecho, los complejos catalíticos preactivados de la invención pueden ser preparados mucho tiempo antes de su utilización en la polimerización de las alfa-olefinas y pueden ser
15 almacenados durante períodos de tiempo largos y en mayores cantidades. Son frecuentes duraciones de almacenamiento de los complejos catalíticos preactivados de la invención del orden de 100 días o más, sin alteración sensible de sus propiedades. Por consiguiente, permiten
20 utilizar con una frecuencia pequeña las instalaciones de preparación del catalizador, así como el personal necesario.

25 La actividad y la estereoespecificidad de los complejos catalíticos preactivados de la invención, son notablemente elevadas en la homopolimerización del pro-

418 156



pileno. Su excelente estereoespecificidad permite suprimir la purificación del polímero en fracción amorfa, asegurando de este modo una economía muy apreciable en energía, materias primas e instalaciones.

5 La actividad y la productividad elevadas de los complejos catalíticos preactivados de la invención, permiten obtener polímeros con contenido muy débil de residuos catalíticos. Este contenido es inferior a 100 ppm y es, en general, del orden de solamente 30 ppm de
10 titanio. Para numerosas aplicaciones se puede, por consiguiente, no purificar el polímero de residuos catalíticos.

 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención y no pueden en ningún caso ser considerados
15 como limitativos. En los ejemplos, los símbolos utilizados tienen el significado siguiente y se expresan en las unidades indicadas seguidamente.

- 20 $\frac{C}{Ti}$: proporción molar entre las cantidades de complejo jante y de $TiCl_3$ presentes en el complejo catalítico (preactivado o no)
- $\frac{Al}{Ti}$: proporción molar entre las cantidades de compuesto de aluminio y de $TiCl_3$ presentes en el complejo catalítico (preactivado o no)
- 25 S : superficie específica del complejo catalítico en m^2/g

418156



- α : actividad expresada convencionalmente en gramos de polímero insoluble en el diluyente de polimerización obtenidos por hora y por gramo de $TiCl_3$ contenido en el complejo catalítico (preactivado o no)
- 5 % soluble : expresa el peso de polímero soluble en el diluyente de polimerización con respecto al peso de polímero total fabricado en el curso del ensayo de polimerización
- 10 G : módulo de rigidez en torsión a 60° de arco y a 100°C (proyecto de recomendación ISO 469) expresado en kg/cm^2
- IFF : es el índice de fluidez en estado fundido medido bajo una carga de 2,16 kg a 230°C y expresado en dg/min (norma ASTM D 1238)
- 15 PEA : peso específico aparente del producto esponjoso, expresado en g/dm^3
- Et : radical etilo C_2H_5 .

Ejemplo 1

- 20 Se describen las etapas sucesivas de la fabricación del complejo catalítico preactivado. Se muestra que las propiedades catalíticas del complejo catalítico preactivado son estables durante el transcurso del tiempo, contrariamente a las del complejo catalítico no activado.
- 25



A-Preparación del sólido reducido

En un reactor de 500 ml equipado con un agitador de 2 paletas que gira a 140 revoluciones por minuto, se introducen, bajo atmósfera de nitrógeno 120 ml de hexano seco y 30 ml de $TiCl_4$ puro. Esta solución de hexano- $TiCl_4$ se enfría a $1 (\pm 1)^\circ C$. En 4,5 horas se añade una solución constituida por 70 ml de hexano y 34,2 ml de $AlEt_2Cl$ manteniendo la temperatura de $1 (\pm 1)^\circ C$ en el reactor.

Después de la adición de la solución de $AlEt_2Cl$ -hexano, el medio de reacción constituido por una suspensión de finas partículas se mantiene bajo agitación a $1 (\pm 1)^\circ C$ durante 15 minutos, después se lleva durante 1 h a $23^\circ C$ y a continuación a $65^\circ C$ en 0,5 horas aproximadamente. El medio se mantiene bajo agitación durante 1 horas a $65^\circ C$.

La fase líquida se separa entonces del sólido por filtración y el producto sólido, llamado "sólido reducido" se lava 5 veces por medio de 100 ml de hexano seco, volviéndose a poner en suspensión el sólido en el momento de cada lavado.

B-Tratamiento del "sólido reducido" por el complejante

El sólido reducido se pone en suspensión en

418 156



300 ml de diluyente (hexano) y se añaden 48,5 ml de éter di-isoamílico (EDIA). La suspensión se agita durante 1 hora a 35°C. A continuación, el "sólido tratado" obtenido se separa de la fase líquida.

5 C-Reacción del sólido tratado con $TiCl_4$

El sólido tratado se pone en suspensión en 100 ml de hexano y 70 ml de $TiCl_4$. La suspensión se mantiene en agitación a 65°C durante 2 horas.

10 Se elimina a continuación la fase líquida y el producto sólido obtenido, llamado "complejo catalítico" se lava 4 veces por medio de 100 ml de hexano a 25°C y finalmente 1 vez por medio de 100 ml de hexano, a 65°C.

15 El complejo catalítico se separa del hexano y se seca por medio de nitrógeno puro y seco.

Se recogen 42 g de complejo catalítico seco.

La composición química del complejo catalítico obtenido se indica en la Tabla I.

20 Tabla I

	C/Ti	Al/Ti
Complejo catalítico	0,085	0,026
Complejo catalítico preactivado	0,0085	0,139

418 156



D-Polimerización del propileno por medio del complejo catalítico

(ensayos de referencia)

En un autoclave de 5 litros de acero inoxidable, y purgado varias veces por medio de nitrógeno, se introduce 1 litro de hexano seco y purificado. Se introducen a continuación sucesivamente 400 mg de $AlEt_2Cl$ (en forma de solución en hexano a 200 g/l) y 92 mg del complejo catalítico sólido, o bien 78 mg de $TiCl_3$. La proporción molar $AlEt_2Cl/TiCl_3$ es entonces de 6,5.

El autoclave se calienta a 60°C y se vuelve a poner a la presión atmosférica mediante una desgasificación lenta. A continuación, se consigue allí una presión absoluta de hidrógeno de 0,15 Kg/cm^2 , después se introduce en el autoclave propileno hasta alcanzar una presión total a la temperatura considerada de 10,3 kg/cm^2 . Esta presión se mantiene constante durante la polimerización por introducción de propileno gaseoso.

Después de 3 horas se para la polimerización por desgasificación del propileno e introducción en el autoclave de 20 ml de alcohol isopropílico.

El contenido del autoclave se vierte sobre un filtro Büchner, se lava tres veces con 0,5 l de hexano y se seca a presión reducida a 50°C. Se recogen 351 g

418 156



de polipropileno insoluble en hexano.

En el hexano de polimerización y de lavado, se encuentran 2,5 g de polímero soluble.

5 Las propiedades catalíticas obtenidas con este complejo catalítico así como las características del polímero insoluble en el hexano de polimerización y lavado se indican en la Tabla 2, para ensayos de polimerización realizados respectivamente 1 día y 100 días después de la fabricación del complejo catalítico.

10

Tabla 2

Edad (días)	α	% soluble	Insoluble		
			G	IFF	PEA
1	1500	0,65	825	0,76	410
100	900	1	810	1	400

15

La actividad del complejo catalítico descien- de fuertemente durante el transcurso del tiempo.

20

E-Transformación del complejo catalítico en "complejo catalítico preactivado".

25

7 g del complejo catalítico obtenido según C se ponen en suspensión en 50 ml de hexano, 1 hora después de la separación. Se añaden 10 ml de $AlEt_2Cl$ puro. La suspensión se agita durante 1 hora a $25^\circ C$. A continuación el complejo catalítico preactivado obtenido se separa de



la fase líquida, se lava 3 veces con 30 ml de hexano a 25°C y se seca por medio de nitrógeno puro y seco. Se recogen unos 6,5 g de complejo catalítico preactivado.

La composición química del complejo catalítico preactivado obtenido se indica en la Tabla 1.

F-Polimerización del propileno por medio del complejo catalítico preactivado

Se lleva a cabo como se ha descrito anteriormente en el párrafo D.

Las propiedades catalíticas del complejo catalítico preactivado obtenido y las características del propileno fabricado, se indican en la Tabla 3 respectivamente cuando el complejo catalítico preactivado se utiliza 1 día y 118 días después de su fabricación.

15

Tabla 3

Edad (días)	α	% Soluble	Insoluble		
			G	IFF	PEA
1	1440	0,9	801	0,98	397
118	1270	0,9	809	1,2	393

20

G-Características del complejo catalítico preactivado

La superficie específica (según la norma británica BS 4359/1), la porosidad y la textura del complejo ca

25

418 156



talítico preactivado han sido determinadas por métodos de adsorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido y de penetración de Hg.

5 Según este último método, se utiliza una probeta que contiene la muestra en la que se quiere determinar el reparto del volumen de poros en función de los radios de los poros. Se introduce mercurio en la probeta y se ejerce sobre el conjunto una presión que varía de 1 a 1000 kg/cm^2 absoluto. Bajo el efecto de la presión, el
10 mercurio penetra en los poros de la muestra y se mide la variación del volumen correspondiente. Este método permite determinar el reparto del volumen de poros en función de los radios de los poros inferiores a 75.000 \AA y superiores a 75 \AA .

15 La utilización conjugada de los métodos de adsorción de nitrógeno por los poros de radios inferiores a 75 \AA y de penetración del mercurio por los poros comprendidos entre 75 y 75.000 \AA permite determinar el reparto del volumen de poros en función de los radios de los poros
20 inferiores a 75.000 \AA . Es fácil calcular el volumen de poros total por integración.

Estas características se indican a continuación:

- superficie específica m^2/g 166
- volumen de poros (cm^3/g), medido por N_2 (radios de poros
25 $< 500 \text{ \AA}$), 0,20

418156



-volumen de poros (cm^3/g), medido por Hg (radios de poros

$> 75 \text{ \AA}$), 0,52

" \angle por $\text{N}_2 + \text{Hg}$ (radios de poros

$< 7,5 \mu$), 0,59

5

Los métodos conjugados de adsorción de nitrógeno y de penetración de mercurio dan lugar a la curva (I) para el complejo catalítico preactivado (véase figura anexa).

En esta figura, se ha representado en un diagrama semi-logarítmico, en ordenadas el volumen de poros acumulado, en cm^3/g , y en abscisas el radio de los poros expresado en Å . Se distinguen en este diagrama dos zonas principales:

- la zona correspondiente a poros de radios inferiores a 15.000 Å y atribuida al volumen poroso "interno" de las partículas esféricas.

15

-la zona correspondiente a poros de radios superiores a 15.000 Å y atribuida al volumen poroso "externo" comprendido entre las partículas esféricas.

En la zona que comprende los poros de radios inferiores a 15.000 Å se distingue:

20

-la de radios de poros inferiores a 200 Å y que corresponde al volumen poroso "interno" y de las micropartículas que constituyen las partículas esféricas.

-la de radios de poros superiores a 200 Å y que corresponde al volumen "externo" comprendido entre las micropartículas que constituyen las partículas esféricas.

25

418 156



Se ha determinado la isoterma de adsorción y de desorción a la temperatura del nitrógeno líquido. El estudio de esta isoterma permite:

- 5 -establecer el trazado del "diagrama-t" según el método de LIPPENS y de BOER [(J. Colloid and Interface Sci, 21, p. 405, (1966), J. Catalysis, 3, p. 32, 38 y 44, (1964). Structure and Texture of Alumines, Tesis, Delft, (1961)].
- 10 -clasificar las isotermas y los bucles de histéresis según los métodos de "de BOER" [(La estructura y propiedades de Materiales Porosos - Everett & Stone, Butterworth, Londres, 1958)] y de BRUNAUER, L. DEMING, W. DEMING, TELLER [(J. Am. Chem. Soc., 62, p. 1723 (1940)]
- 15 -calcular el reparto de la superficie específica y del volumen poroso en función de las dimensiones de los poros, según el método de BROEKHOFF y de de BOER [(J. Catalysis, 9, p. 8 y 15 (1967) y 10, p. 153 y 368 (1968)].

La combinación de las informaciones obtenidas por los métodos precedentes permite afirmar que:

- 20 -el complejo catalítico sólido da lugar al fenómeno de condensación capilar del nitrógeno y está caracterizado por isotermas de adsorción de nitrógeno del tipo IV según "J. Am. Chem. Soc., 62 (1940), p. 1723 y un bucle de histéresis del tipo E según "The Structure and Properties of Porous Materials", Everett-Stone, Butterworth, Londres
- 25 (1958), p. 68 a 94. Resulta que el complejo catalítico



de la invención posee poros formados por aglomerados de partículas esferoidales (espongioesferas).

5 La existencia de micropartículas en las espongioesferas y la textura de las micropartículas han sido confirmadas por observaciones hechas con el microscopio electrónico sobre una muestra del complejo catalítico fragmentado para hacer transparente el material.

10 Llevando a cabo 100.000 aumentos, se observa muy claramente la estructura esponjosa que forma una especie de retículo cuya dimensión de mallas es del orden de 50 a 100 Å.

15 Por otra parte, se ha observado en el microscopio óptico (200 aumentos) que las partículas del sólido reducido, del sólido tratado y del complejo catalítico, tienen forma esférica.

La dimensión de estas partículas esféricas está comprendida entre 5 y 20 micras.

El peso específico aparente del complejo catalítico preactivado es de $0,9 \text{ kg/dm}^3$.

20 Los espectros de difracción de rayos X del complejo catalítico como es (no activado) y en estado "preactivado" se indican en la Tabla 4.

25 Los espectros de difracción de rayos X utilizados para poner de manifiesto la estructura de los elementos catalíticos han sido registrados con ayuda de un genió

418156



metro focalizante, equipado con un monocromador.

El complejo catalítico preactivado de la invención y el complejo catalítico no activado son a base de un $TiCl_3$, de color violáceo que pertenece a la forma cristalina delta según la clasificación generalmente adoptada (Journal of Polymer Sci., 51, 1961, - p. 399-410).

El examen de la Tabla 4 indica que la activación no cambia los espectros de difracción de los rayos X.

10

15

20

25

7-8-73

Tabla 4

Naturaleza del elemento catalítico sólido	Complejo catalítico del ejemplo 1													
	no activado							preactivado						
	5,83	5,19	2,95	2,71	1,773	1,697	5,86	5,29	2,97	2,72	1,774	1,700		
Distancia reticular Å	49	42	12	100	32	14	41	37	12	100	32	16		
Intensidad Valor integrado S/So	100	56	21	121	88	24	100	58	22	137	93	28		
relativa Valor máximo H/Ho	1,22	2,30	1,97	2,16	0,94	2,15	1,16	1,86	1,82	2,25	1,01	1,80		
Anchura de la raya a media altura (ángulo 2 ceta en grados)														

418 156



418 156



5 Los ejemplos 2 a 10 se refieren a la variación de los parámetros de fabricación del complejo catalítico preactivado. Todos son obtenidos a partir del complejo catalítico cuya fabricación se ha descrito en el ejemplo 1.

10 En los ejemplos 2 a 7, el complejo catalítico se transforma siempre en complejo catalítico preactivado por medio de AlEt_2Cl , suministrándose los ejemplos para ilustrar la zona de variación de los parámetros de fabricación del complejo catalítico preactivado, tales como la proporción molar $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$, la temperatura y la duración. Las características físico-químicas de los complejos catalíticos preactivados de los ejemplos 2 a 7 se indican en la Tabla 5.

15 Ejemplos 2 y 3

Se refieren a la variación de la proporción molar $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ en el momento de la preactivación.

Ejemplo 2

20 4,9 g del complejo catalítico del ejemplo 1 se ponen en suspensión en 50 ml de hexano, en la hora que sigue a su preparación. Se añaden 2 ml de AlEt_2Cl puro. La suspensión se calienta a 65°C durante 1 hora. A continuación, se separa el sólido de la fase líquida y se lava 3 veces con 50 ml de hexano secándose después.

25

418 156



Ejemplo 3

5 6 g del complejo catalítico del ejemplo 1 se ponen en suspensión en 500 ml de hexano en la hora que sigue a la preparación. Se añaden 33 ml de $AlEt_2Cl$ puro. La suspensión se mantiene a $25^{\circ}C$ durante 1 hora. A continuación se aísla el sólido como en el ejemplo 2.

10 Las propiedades catalíticas de los complejos catalíticos preactivados de los ejemplos 2 y 3, determinadas 60 días después de su fabricación en las condiciones de polimerización del ejemplo 1, salvo en lo que se refiere a la temperatura, que es en este caso de $70^{\circ}C$, se indican en la Tabla 6.

Ejemplos 4 y 5

15 Se refieren a la variación de la temperatura de reacción del complejo catalítico con $AlEt_2Cl$ para formar el complejo catalítico preactivado.

20 Los complejos catalíticos preactivados se fabrican como en el ejemplo 1- párrafo E, salvo en lo que se refiere a la temperatura que es de $-10^{\circ}C$ para el ejemplo 4 y de $+100^{\circ}C$ para el ejemplo 5. En este último, se ha utilizado isodecano en lugar de hexano como medio de reacción.

25 Las propiedades de los complejos catalíticos preactivados, determinadas 60 días después de su fabricación, en las condiciones de polimerización del ejemplo 1, se indican en la Tabla 6.

418156

-6



Ejemplos 6 y 7

Se refieren a la variación de la duración de reacción de $AlEt_2Cl$ con el complejo catalítico para formar el complejo catalítico preactivado.

5 Ejemplo 6

El complejo catalítico preactivado se fabrica como en el ejemplo 1 párrafo E, salvo en lo que se refiere a la duración que es de 5 minutos.

10 Las propiedades catalíticas del complejo catalítico preactivado, ensayado según las condiciones de polimerización del ejemplo 1, 67 días después de su fabricación, se indican en la Tabla 6.

Ejemplo 7

15 15,3 g del complejo catalítico del ejemplo 1 se ponen en suspensión en 500 ml de hexano en la hora que sigue a su fabricación. Se añaden 20 ml de $AlEt_2Cl$ puro. La suspensión se calienta a $60^\circ C$ durante 80 minutos. El sólido se aísla a continuación como en el Ejemplo 2.

20 Las propiedades catalíticas determinadas a $70^\circ C$, siendo todas las otras condiciones de polimerización idénticas a las del Ejemplo 1, se describen en la Tabla 6.

25

7-8-73

418156

-6



Tabla 5

Nº ejemplo	C/Ti	Al/Ti	S
2	0,0059	0,168	161
3	0,0078	0,197	148
4	0,0079	0,097	160
5	0,007	0,146	184
6	0,007	0,079	172
7	0,0096	0,138	153

Tabla 6

Nº ejemplo	Edad del complejo preactivado (días)	α	%soluble	Insoluble		
				G	IFF	PEA
2	60	1863	1	674	1,1	397
3	60	2100	1,2	698	0,5	400
4	60	1270	1	823	1	375
5	60	1040	1	791	1,2	372
6	67	1140	0,73	856	1,5	368
7	1	1885	0,7	694	1,3	457
7	86	1600	1,2	698	0,5	456
8	55	1350	0,95	863	1,5	386

418156



Ejemplo 8

5,2 g del complejo catalítico del ejemplo 1 se ponen en suspensión en 50 ml de hexano en la hora que sigue a su preparación. Se añaden 2 ml de sesquicloruro de aluminio y se agita la suspensión durante 30 minutos a la temperatura de 25°C. Se separa a continuación el sólido, se le lava y se seca por medio de nitrógeno puro y seco.

El complejo catalítico preactivado sólido obtenido se caracteriza por la composición química siguiente:

C/Ti : 0,0068

Al/Ti : 0,153

La superficie específica es de 186 m²/g

Utilizado como elemento catalítico sólido en las condiciones de polimerización del ejemplo 1, se obtienen los resultados indicados en la Tabla 6.

Ejemplos 9 y 10

En estos ejemplos se muestra la utilización respectivamente de AlEtCl₂ y de AlEt₃ como preactivadores en la fabricación del complejo catalítico preactivado en las condiciones de fabricación del ejemplo 1.

Las características de los complejos catalíticos preactivados obtenidos sustituyendo el AlEt₂Cl en la fabricación del complejo catalítico preactivado del ejemplo



1-E, respectivamente por $AlEtCl_2$ y por $AlEt_3$, se indican en la Tabla 7.

Tabla 7

Nº del ejemplo		9	10
Superficie específica m ² /g		188	183
Volumen poroso en cm ³ /g	medido por N ₂ (radio de poros < 500 Å)	0,40	0,30
	medido por H _g (radio de poros > 75 Å)	0,47	0,53
	medido por Hg+N ₂ (radio de poros < 7,5 micras)	0,62	0,66
Composición química	C/Ti	0,0031	0,0063
	Al/Ti	0,178	0,2

Las curvas (II) y (III) de la figura 1 relativas a los complejos catalíticos preactivados de los ejemplos 9 y 10 muestran que la morfología "espongioesferoidal" se obtiene cualquiera que sea la naturaleza del alcohol-aluminio utilizado como preactivador.

Ejemplos 11 a 15

Estos ejemplos se refieren a la transformación del complejo catalítico del ejemplo 1 en elemento catalítico sólido morfológicamente diferente del complejo catalítico inicial, pero caracterizado por una estabilidad excelente en su actividad catalítica durante el transcurso del tiempo.

418156

-6 S



En los ejemplos 11 a 13, se describe la utilización de C_3H_6 como alfa olefina de tratamiento del complejo catalítico en presencia de $AlEt_2Cl$.

Ejemplo 11

5 10,8 g del complejo catalítico del ejemplo 1 se ponen inmediatamente en suspensión en una solución que contiene 200 ml de hexano y 15 ml de $AlEt_2Cl$. En la suspensión agitada, a la temperatura de $25^{\circ}C$, se admite propileno gaseoso hasta obtención de una presión parcial de
10 250 g/cm^3 y se mantiene esta presión constante durante 10 minutos. A continuación se separa el sólido obtenido, se lava 3 veces con 200 ml de hexano y se seca con nitrógeno puro y seco.

 Se recogen 18,5 g de sólido, que contienen 478
15 g de $TiCl_3$ por kg de sólido.

 Las características de este sólido son las siguientes:

Al/Ti	:	0,168
C/Ti	:	0,0043
20 S	:	1

 Las propiedades catalíticas determinadas en las condiciones de polimerización del ejemplo, empleando 203 mg de sólido fabricado como se ha descrito anteriormente, se indican en la Tabla 8.

25

418 156



Tabla 8

Edad (días)	α	% soluble	Insoluble		
			G	IFF	PEA
1	1480	0,7	811	1	400
150	1290	0,5	800	0,9	375

Ejemplos 12 y 13

10 El complejo catalítico del ejemplo 1 se trata de la misma manera que en el ejemplo 11 salvo en lo que se refiere a la duración del contacto con el propileno, que es de 0,5 minutos para el ejemplo 12 y de 30 minutos para el ejemplo 13.

15 Se recogen respectivamente 11,7 g de sólido en el ejemplo 12, y 32,4 de sólido en el ejemplo 13. Su composición química y su característica de polimerización en las condiciones del ejemplo 1, 93 días después de su fabricación, se indican en la Tabla 9.

20 Tabla 9

Nº ejemplo	C/Ti	Al/Ti	α	% soluble	PEA
10	0,02	0,14	1450	0,8	396
11	0,02	0,27	1500	0,4	393

7-8-73

418 156



Ejemplos 14 y 15

Estos ejemplos se refieren respectivamente a la utilización de buteno y de hexeno en lugar de propileno para la reacción con el complejo catalítico en presencia de $AlEt_2Cl$.

Ejemplo 14

El complejo catalítico del ejemplo 1 se pone en presencia de buteno en las mismas condiciones que las del ejemplo 11. El contenido de $TiCl_3$ del sólido obtenido queda muy próximo al del complejo catalítico inicial (Ejemplo 1).

Sus propiedades catalíticas se indican en la Tabla 10.

Tabla 10

15

edad (días)	α	% soluble	Insoluble		
			G	IFF	PEA
1	1280	0,4	830	2	418
30	1440	0,5	810	1,2	405

20

Ejemplo 15

Dos horas después de su preparación, se ponen en suspensión 14,3 g de complejo catalítico del ejemplo 1 en una solución que contiene 200 ml de hexano y 10 ml de

25

418156



5 ALEt₂Cl. A la suspensión agitada se añaden 2 ml de n-hexano. Después de 10 minutos se sifona la fase líquida y se lava el sólido obtenido por medio de 3 veces 100 ml de hexano. Se utiliza el sólido en suspensión en hexano para el ensayo de polimerización, obteniéndose las propiedades descritas a continuación:

edad	α	% soluble	PEA
1	1300	1	426
60	1200	0,8	400

10

Ejemplo 16

15 Se refiere a la preparación de un prepolímero a partir del complejo catalítico del ejemplo 1 y su utilización durante el transcurso del tiempo como catalizador para la polimerización del propileno en fase gaseosa.

a.- Preparación del prepolímero

20 En un autoclave de 1 litro, previamente seco y mantenido bajo atmósfera de nitrógeno puro y seco, se introduce bajo corriente de propileno gaseoso 2 ml de una solución de ALEt₂Cl en hexano (concentración 200 mg de ALEt₂Cl/ml), o bien 400 mg de ALEt₂Cl y 118 mg del complejo catalítico del ejemplo 1, 3 horas después de su preparación.

25

Se cierra el autoclave, se introduce H₂ a ra-

7-8-73

418156



zón de $0,7 \text{ kg a/cm}^2$ y 500 ml de propileno líquido puro. Se fija la agitación a 300 revoluciones por minuto y se eleva la temperatura a 60°C .

5 Después de 24 minutos, se desgasifica el propileno no consumido, y se enfría el autoclave. Se recogen, bajo atmósfera inerte, 100 g de prepolímero en el que la proporción másica $\frac{\text{prepolímero}}{\text{complejo catalítico inicial}}$ es de 848.

10 b.- Utilización del prepolímero como catalizador de polimerización del propileno 1 día después de su fabricación

En un autoclave seco de 5 litros, mantenido bajo atmósfera de N_2 y equipado con un agitador cuyas dos palas reproducen el perfil del fondo del autoclave, se
15 introducen bajo corriente de propileno gaseoso, 50 g del prepolímero preparado en a. Se cierra el autoclave y se introduce H_2 a razón de $0,8 \text{ kg a/cm}^2$. A continuación se lleva la temperatura del autoclave a 70°C , se pone en marcha el agitador y se introduce propileno gaseoso hasta
20 la cantidad de 26 kg a/cm^2 , durante 4 horas. A continuación, se desgasifica el autoclave y se baja la temperatura. Se recogen 609 g de polipropileno. La actividad catalítica del prepolímero y las características del polipropileno recogido que no había sufrido tratamiento alguno
25 de purificación ni de lavado, se describen en la Tabla 11.

418156



c.- Utilización del prepolímero como catalizador de polimerización del propileno 20 días después de su fabricación

5 La polimerización se efectúa como se ha descrito anteriormente en b. Las propiedades del prepolímero y del polipropileno obtenido se describen en la Tabla 11.

Tabla 11

10

Edad del prepolímero	α	Polipropileno insoluble			
		G	IPF	PEA	Contenido de Ti ppm
1	2960	943	3,7	483	26
20	2800	940	3	490	28

15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Luxemburgo, el 25 de Agosto de 1972, bajo el número 65.954, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud

7-8-73

418156



de 1er. Certificado de adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 402.173 presentada el 27 de Abril de 1972 por: "Procedimiento para la preparación de un sistema catalítico destinado a un procedimiento de po-
10 limerización estereoespecífica de las alfa-olefinas" en el que para la preparación de dicho catalizador a base de $TiCl_3$: a) se reduce $TiCl_4$ por medio de un reductor de fórmula general AlR_nX_{3-n} , en la que R es un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, X es un halógeno y n es un número cualquiera tal que $0 < n \leq 3$; b) se trata el sólido reducido obtenido de este modo por medio de un agente formador
15 de complejos; c) se hace reaccionar el sólido tratado de este modo con $TiCl_4$; d) se separa el complejo catalítico así formado, caracterizadas porque se preactiva este complejo catalítico poniéndole en contacto con un preactivador escogido entre los compuestos orgánicos de los metales de los grupos Ia, IIa, IIb, y IIIb
20 de la Tabla Periódica.

25 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la cantidad de preactivador utilizada es tal que la proporción molar entre el preactivador y el $TiCl_3$ presente en el complejo catalítico,

4.9.73

- 40 -



está comprendida entre 0,01 y 20 y, de preferencia, entre 0,03 y 7,5.

5 3ª.- Mejoras según la reivindicación 2ª, caracterizadas porque el preactivador se escoge entre los compuestos de fórmula $AlR'_p(OR'')_mX_{3-(p+m)}$ donde R' y R'' son radicales hidrocarbonados que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, X es un halógeno, p es un número cualquiera tal que $0 < p \leq 3$, m es un número cualquiera tal que $0 \leq m \leq 1$ y donde $0 < p+m \leq 3$.

10 4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 402.173, solicitada el 27 de Abril de 1972, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN SISTEMA CATALITICO DESTINADO A UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA DE LAS ALFA-OLEFINAS".

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

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

20

Madrid,

P.A.

-6 853 1973

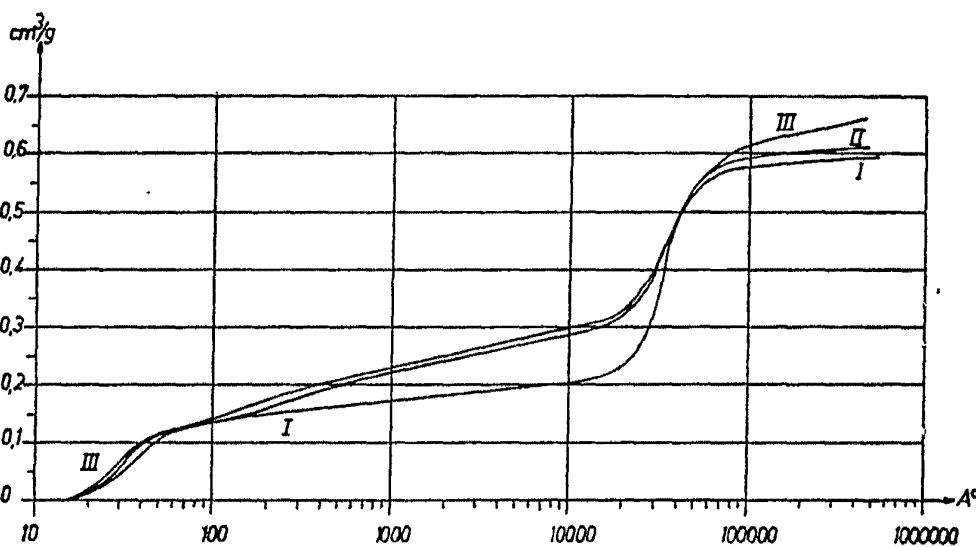
AM...
Por...
[Handwritten signature]

4.9.73
MCM



418156

-65



Alberic de Euzenro
Per Foder