



419032

Int. Cl.: <u>CO8F</u>

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION ESTEREOESPECIFICA DE ALFA-OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la polimerización de alfa-olefinas para formar polímeros estereorregulares.

- En una solicitud de patente anterior depositada por
5. la peticionaria se describen catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas que exhiben una elevada actividad y estereoespecificidad y están constituidos por el producto de la reacción entre un compuesto Al-alquílico, acompañado por lo menos en parte con un compuesto donador de electrones y un compuesto halogenado de Ti soportado por un haluro de Mg o Mn que
 - 10.



tiene características particulares.

La actividad de los catalizadores descritos en la solicitud de patente anterior es, en general, tan elevada que hace innecesaria, al término de la polimerización, la purificación del polímero de los residuos catalíticos.

Todavía el contenido de halógeno inorgánico en el polímero y derivado del haluro de Mg o Mn utilizado como vehículo en la preparación del catalizador es aún tan elevado que no permite la utilización del polímero en el procedimiento de transformación para obtener artículos manufacturados sin que se produzcan fenómenos de corrosión y otros efectos indeseados.

Con el fin de superar los inconvenientes antes referidos se ha intentado reducir la cantidad del vehículo substituyéndolo parcialmente por una sustancia sólida inorgánica e inerte elegida de entre los compuestos de los elementos pertenecientes a los grupos 1^o, 2^o, 3^o y 4^o de la Tabla Periódica.

El empleo de co-vehículos inorgánicos permite, por una parte, reducir la cantidad de haluro de Mg o Mn sin que disminuyan los rendimientos de los catalizadores, pero produce, por otra parte, disminuciones sensibles de su estereoespecificidad, con el consiguiente aumento de la cantidad del polímero atáctico indeseado.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible reducir la cantidad del haluro de Mg o Mn utilizado como vehículo en la preparación de los catalizadores antes referidos para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas de C₃-C₆ sin que disminuya la estereoespecificidad del catalizador, en caso de utilizarse, como co-vehículo, una sustancia sólida orgánica, inerte frente al haluro de Mg o Mn y frente a los compuestos Al-alquílicos y los compuestos de Ti utilizados como componentes catalíticos.

25 SET.



Los catalizadores utilizados en el procedimiento de este invento incluyen el producto obtenido de la reacción entre:

5. a) el producto de adición y/o sustitución de un compuesto donador de electrones (o una base Lewis) con un compuesto de Al-trialquilo, o el producto de adición de un compuesto donador de electrones con un compuesto de Al-alquilo conteniendo dos o más átomos de Al enlazados entre sí a través de un átomo de oxígeno o de nitrógeno,
10. a) porque el compuesto orgánico de Al, presente en forma combinada con el compuesto donador de electrones, está comprendido en la gama 0,01 a 1 mol por mol del compuesto de Al de partida,
15. b) el producto obtenido al contactar un compuesto halogenado de Ti, divalente, trivalente o tetravalente, de preferencia en forma de un compuesto de adición con un donador de electrones, con un vehículo que incluye un dihaluro anhidro de Mg o Mn y una sustancia sólida orgánica inerte, que no interactúa sustancialmente con el dihaluro anhidro de Mg o Mn, ni con los otros compuestos que forman el catalizador, caracterizándose dicho vehículo y componente b) por un área superficial superior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$, o caracterizándose el componente b) porque en
20. el espectro obtenido sometiendo su polvo al análisis de rayos X, se ensanchan las líneas de difracción mas intensas - que son típicas del espectro de rayos X de los polvos de dihaluros de Mg o Mn normales, no activados -; caracterizándose además el componente b) porque su contenido de compuesto de Ti, expresado como Ti metálico,
25. es inferior a 0,3 g átomos por mol de la cantidad total del compuesto donador de electrones contenida en forma
- 30.



combinada en el catalizador.

En calidad de sustancia sólida orgánica, inerte frente al haluro de Mg o Mn y frente a los componentes catalíticos, pueden utilizarse tanto los compuestos de bajo peso molecular como los productos poliméricos.

5.

Los compuestos de bajo peso molecular son, por ejemplo, dureno, antraceno, hexaclorobenceno, p-diclorobenceno, acenafteno, naftaleno, difenilo.

Ejemplos de polímeros son: polietileno, polipropileno, poliviniltolueno, poliestireno, polimetilmetacrilato, poliamidas, poliésteres, cloruro de polivinilo.

10.

Se prefiere emplear, dureno, antraceno, naftaleno, p-diclorobenceno, hexaclorobenceno, poliviniltolueno, poliestireno, polipropileno, cloruro de polivinilo y polietileno.

15.

La cantidad de estas sustancias, que pueden incorporarse al haluro anhidro de Mg o Mn sin que se altere sensiblemente la actividad del catalizador obtenido de dicho haluro, puede variar dentro de una amplia gama, que puede estar comprendida, por ejemplo, entre 10 y 90% en peso con respecto a la suma del haluro anhidro de Mg o Mn y el compuesto orgánico inerte.

20.

Las sustancias sólidas inorgánicas inertes pueden utilizarse, eventualmente, junto con las sustancias orgánicas antes citadas, como diluentes, del vehículo.

25.

Estas sustancias se eligen entre los compuestos de los elementos pertenecientes a los grupos 1^a, 2^a, 3^a y 4^a de la Tabla Periódica. Ejemplos típicos de dichos compuestos son: LiCl, CaCO₃, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, Na₂SO₄, Na₂CO₃, TiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂.

30.

Estos se utilizan, por lo general, en cantidades com

25 SET. 1951



prendidas entre 20 y 100% en peso con respecto al haluro anhidro de Mg o Mn.

5. Para obtener el componente a) del catalizador puede utilizarse cualquier compuesto donador de electrones (o base Lewis) capaz de ofrecer compuestos de adición y/o de sustitución con los compuestos Al-alquílicos indicados en a).

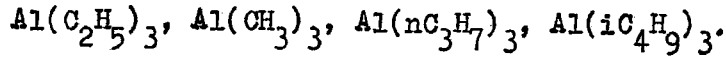
10. Los compuestos donadores de electrones utilizables para obtener el componente a), son: aminas, amidas, éteres, ésteres, cetonas, nitrilos, fosfinas, estibinas, arsinas, foramidias, tioéteres, tioésteres, aldehidos, alcoholatos, amidas y sales de ácidos orgánicos de los metales pertenecientes a los grupos 1^o, 2^o, 3^o y 4^o de la Tabla Periódica.

15. Algunos compuestos específicos son, por ejemplo: trietilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N'-dimetilpiperacina, éter dimetílico, éter dietílico, dimetoxi-etano, tetrahidrofurano, benzoato etílico, acetato etílico, acetona, acetofenona, benzonitrilo, acetonitrilo, tetrametilurea, veratrol, maleato dimetílico, carbonato dietílico, nitrobeneno, silicato etílico, borato trietílico, litio-butylato, 20. dimetilaminofenil-litio y sodio-dimetilamida.

25. Los resultados más interesantes, por lo que respecta a la actividad y a la estereoespecificidad del catalizador, se han obtenido utilizando, como componente a), productos de adición de Al-trialquílicos con compuestos donadores de electrones constituidos por ésteres, siendo los más típicos: benzoato etílico, p-metoxi-benzoato etílico, carbonato dietílico, acetato etílico, maleato dimetílico, borato trietílico, o-clo-robenzoato etílico, naftoato etílico, tolueno etílico, p-butoxibenzoato etílico, ciclohexanoato etílico, pivalato etílico, 30. y de diaminas, siendo algunos ejemplos de éstas: N,N,N',N'-tetrametiltildiamina y 1,2,4-trimetilpiperacina.

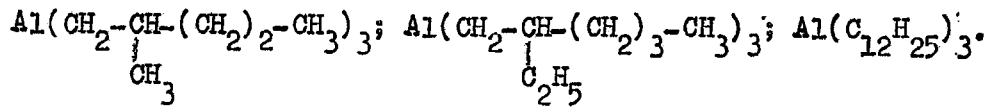


Los compuestos Al-trialquílicos que siguen son particularmente apropiados para preparar el componente a):



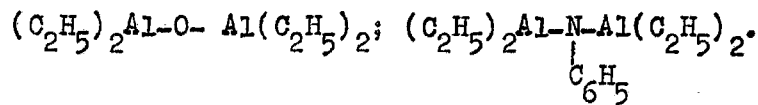
Ejemplos de otros compuestos de aluminio-trialquilo son:

5.



Los compuestos metalorgánicos conteniendo 2 o más átomos de aluminio enlazados entre sí a través de un átomo de oxígeno o de nitrógeno se obtienen según métodos conocidos, por reacción de los compuestos Al-trialquílicos con agua, amoníaco o una amina primaria. Ejemplos de estos compuestos son:

10.



15.

El componente a) del catalizador puede prepararse según diversos métodos. El método preferido consiste en hacer reaccionar previamente el compuesto donador de electrones con el compuesto orgánico de aluminio, en una relación molar apropiada, antes de que entre en contacto con el componente b).

20.

La relación molar de partida del compuesto donador de electrones/compuesto orgánico de aluminio varía, por lo general, entre 0,01 y 1.

25.

Otro método para preparar el componente a), que permite al propio tiempo obtener el haluro de Mg o Mn en forma activa, consiste en hacer reaccionar un compuesto de adición entre el haluro de Mg o Mn y un compuesto donador de electrones, con un compuesto de aluminio-trialquilo utilizado en una cantidad tal que la relación molar Al-trialquilo/

30.



compuesto donador de electrones sea superior a 1.

Los compuestos donadores de electrones utilizables para preparar el componente b) pueden ser los mismos ésteres ya indicados para la preparación del componente a) o compuestos distintos.

También en este caso puede utilizarse para preparar el componente b) todo compuesto donador de electrones capaz de formar complejos con el compuesto halogenado de Ti. Las diaminas y ésteres de ácidos conteniendo oxígeno, orgánicos e inorgánicos, han dado resultados particularmente interesantes.

Los compuestos de Ti utilizables pueden ser cualquier compuesto de Ti halogenado, bi-, tri- y tetravalente. Ejemplos de estos compuestos son: $TiCl_4$, $TiCl_3$, TiI_4 , $Ti(OC_3H_7)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$, $Ti[O-C(CH_3)=CH-CO-CH_3]_2Cl_2$, $Ti[N(C_2H_5)_2]Cl_3$, $Ti[N(C_6H_5)_2]Cl_3$, $Ti(C_6H_5COO)Cl_3$, $[N(C_4H_9)_4]_2TiCl_6$, $[N(CH_3)_4]Ti_2Cl_9$, $TiBr_4$, $TiCl_3OSO_2C_6H_5$, $LiTi(OC_3H_7)_2Cl_3$.

El componente catalítico b) puede prepararse según métodos diversos. El preferido consiste en contactar el haluro de Mg o Mn con el compuesto de Ti, que se ha ^{previamente} complejado con el compuesto donador de electrones, y efectuar el contacto bajo aquellas condiciones en las que el producto resultante tenga un área superficial superior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$ y/o su espectro de rayos X exhiba un ensanchamiento de las líneas de difracción más intensas, típicas de los dihaluros normales de Mg o Mn no activados.

Esto puede obtenerse, por ejemplo comoliturando el vehículo en presencia del compuesto de Ti. Se obtienen también buenos resultados mezclando simplemente el compuesto de Ti con el haluro de Mg o Mn preactivado, dotado un área superficial superior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Según otro método, que permite preparar el complejo de Ti con el éster "in situ", se adiciona el compuesto donador



de electrones apropiados para formar el componente a), ya sea antes o después de la adición del Al-alquilo al compuesto de Ti previamente soportado.

Ejemplos de compuestos de adición de Ti son:

5. $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot \text{pCH}_3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$;
 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$;
 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; $\text{TiCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$.

10. La cantidad del compuesto de Ti presente en el vehículo está comprendida, por lo general, entre 0,1 y 10% en peso, expresada como Ti metálico. La cantidad del compuesto de Ti contenida en el catalizador y expresada como Ti metálico es inferior a 0,3 g-átomos por mol de la cantidad total del compuesto donador de electrones presente en forma combinada en el catalizador; de preferencia dicha cantidad es inferior a 0,1 g-átomos, quedando comprendida la cantidad preferida entre 0,05 y 0,005 g-átomos.

La relación molar Al/Ti está comprendida, por lo general, entre 10 y 1000.

20. Por dihaluro de Mg y Mn en forma activada se entiende el dihaluro que tiene un área superficial superior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$ y/o el dihaluro cuyo espectro en rayos X exhibe un ensanchamiento de las líneas de difracción más intensas características de los haluros normales de Mg y Mn no activados.

25. Los dihaluros de Mg y Mn, en forma activada, pueden prepararse según diversos métodos. Un método apropiado consiste en disolver los haluros en alcoholes, éteres u otros disolventes orgánicos y en separar, a continuación, la mayor parte del disolvente por medio de evaporación rápida y, por último, separar el disolvente restante con presión reducida y temperaturas generalmente superiores a 100°C , de preferencia comprendidas entre 150 y 500°C .



Las formas activadas de los haluros de Mg y Mn pueden prepararse también mediante fina comolturación y, en general, por medio de cualquier otro método físico con el que las partículas del vehículo se sometan a esfuerzos de fricción y/o cizalladura.

5.

Otro método consiste en hacer reaccionar un haluro de Mg o Mn hidratado con un compuesto de Al-trialquilo, en particular con Al-triisobutilo, en una relación molar entre Al-trialquilo y H₂O presente en el haluro metálico igual a 2 o superior.

10.

El método preferido para la activación del haluro de Mg y Mn consiste en moler el haluro de Mg o Mn no activado según técnicas conocidas. La molturación se efectúa, de preferencia, en un molino de bolas, bajo condiciones secas, en ausencia de diluyente inerte.

10.

Las condiciones de polimerización de las alfa-olefinas en presencia de los catalizadores de este invento son las ya conocidas. La polimerización se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre -80°C y 150°C, de preferencia entre 40 y 100°C, operando con presiones parciales de las alfa-olefinas superiores a la presión atmosférica.

20.

La polimerización puede efectuarse tanto en fase líquida, ya sea en presencia o ausencia de un diluyente inerte, como en fase gaseosa.

Las alfa-olefinas comprenden, por lo general, olefinas de la fórmula CH₂=CHR, en donde R es un radical de alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de alfa-olefinas son el propileno, el buteno-1, y el 4-metilpenteno-1.

25.

El procedimiento puede utilizarse para polimerizar mezclas de alfa-olefinas con cantidades inferiores de etileno.

30.



Algunos diluentes inertes son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos de C_4-C_8 , tales como n-hexano, n-heptano; hidrocarburos cicloalifáticos, tales como ciclohexano, y aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

5. La regulación del peso molecular del polímero durante la polimerización se efectúa según las técnicas conocidas, operando, por ejemplo, en presencia de hidrógeno, o haluros de alquilo o compuestos de Zn o Cd organometálicos. La presencia de hidrógeno como modificador del peso molecular, operando con los catalizadores del presente invento, no reduce de forma apreciable la actividad y/o la estereoespecificidad de dichos catalizadores.
- 10.

- Los ejemplos que siguen se ofrecen con el fin de ilustrar mejor el presente invento sin que ello implique limitación del mismo. A menos que se indique de otro modo, los porcentajes indicados en los ejemplos se entenderán en peso. La viscosidad inherente de los polímeros se mide en tetralina a $135^{\circ}C$, con una concentración de 0,25 g de polímero en 100 cm^3 de disolvente.
- 15.

20. EJEMPLO 1

- Se molieron en atmósfera de nitrógeno durante 110 horas en un molino de vidrio (con una longitud de 100 mm y un diámetro de 50 mm), conteniendo 550 g de bolas de acero inoxidable de 9,5 mm de diámetro, 4,8591 g de $MgCl_2$ anhidro (molido durante 5 días en un molino de bolas), 4,8768 g de durenol (2,3,5,6-tetrametilbenceno), 2,6907 g del complejo $TiCl_4$ - benzoato de etilo en una relación molar de 1:1.
- 25.

- Se suspendieron 0,1263 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,07% en peso) en una solución constituida por 0,82 g de $Al(C_2H_5)_3$ y 0,48 g de p-metoxibenzoato de etilo en 50 cc de n-heptano anhidro y libre de aire; se inyectó la suspensión así obtenida bajo presión de argón
- 30.



seco en una autoclave de acero inoxidable de 3 litros de capacidad, equipada con agitador magnético, calentada a una temperatura de 65°C y conteniendo 870 g de propileno anhidro y 2 n. l. de hidrógeno seco. Se interrumpió la agitación al cabo de 5. 5 horas, se descargó el propileno no polimerizado y se extrajo de la autoclave un producto, en forma de un polvo blanco, que, después de secado, dió 400 g correspondiente a un rendimiento de 103.000 g de polímero por g de titanio utilizado.

La extracción con n-heptano hirviente dió un residuo de 90,4%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 2,06 dl/g.

EJEMPLO 2

Se procedió como en el ejemplo 1, pero utilizando, para llevar a cabo la molturación, 5,073 g de $MgCl_2$ anhidro, 15. 4,9489 g de antraceno, 2,7833 g del complejo $TiCl_4$ - benzoato de etilo en una relación molar de 1:1.

Se utilizaron 0,1057 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,06%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 390 g de polipropileno, correspondiente a un 20. rendimiento de 120.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado. El residuo de la extracción con n-heptano hirviente fue de 89,7%. La viscosidad inherente del polímero bruto resultó de 1,95 dl/g.

25. EJEMPLO 3

Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando, para efectuar la molturación, 5,006 g de $MgCl_2$ anhidro, 5,067 g de naf-taleno y 2,783 g del complejo $TiCl_4$ - benzoato de etilo en una relación molar de 1:1.

30. Se utilizaron 0,1173 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,04%) para la polimerización del



- propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 354 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 99,000 g de polímero por gramo de titanio utilizado. El residuo obtenido de la extracción con n-heptano hirviente fué del 91%. La viscosidad inherente del polímero bruto resultó de 2,03 dl/g.
- 5.

EJEMPLO 4

- Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando, para la molturación, 4,489 g de $MgCl_2$ anhidro, 2,2533 g de SiO_2 , 2,177 g de p-diclorobenceno y 2,429 g del complejo 1:1 molar obtenido de $TiCl_4$ y benzoato de etilo.
- 10.

- Se utilizaron 0,1085 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,0%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 256 g de polipropileno correspondiente a un rendimiento de 79.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado. El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente ascendió al 90%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,92 dl/g.
- 15.

20. EJEMPLO 5

Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando, para la molturación, 4,639 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,699 g de hexaclorobenceno y 2,595 g del complejo 1:1 molar resultante de $TiCl_4$ y benzoato de etilo.

- Se utilizaron 0,1040 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,04%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 335 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 106,000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.
- 25.
- 30.

El residuo resultante de la extracción con n-hepta-



no hirviente fué del 90%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,74 dl/g.

EJEMPLO 6

5. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando, para la molturación, 5,58 g de una mezcla molida de $MgCl_2$ anhidro y B_2O_3 anhidro (1:1 en peso), 1,33 g de acenafteno, 2,52 g del complejo 1:1 molar resultante de $TiCl_4$ y benzoato de etilo. Se utilizaron 0,112 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,79%) para la polimerización del propileno, tal como se ha ilustrado en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 190 g de propileno, correspondiente a un rendimiento de 45.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado. El residuo de la extracción con n-heptano hirviente resultó del 89%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1.65 dl/g.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 7

20. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando, para efectuar la molturación, 4,851 g de una mezcla molida (1:1 en peso) constituida por $MgCl_2$ anhidro y B_2O_3 anhidro, 2,454 g de $MgCl_2$ anhidro, 2,413 g de durenó, 2,696 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y p-tercibutilbenzoato de etilo. Se utilizaron 0,1036 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 2,64%) para la polimerización del propileno, tal como se ha ilustrado en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 307 g de polímero, correspondiente a un rendimiento de 113.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado. El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente fue del 90%. La viscosidad inherente del polímero bruto fue de 1,77 dl/g.
- 25.

EJEMPLO 8

30. Se repitió el ejemplo 1, pero en este caso se utilizaron para la molturación 5,031 g de $MgCl_2$ anhidro y molido,



4.9994 g de durenó, 3,0416 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y p-metoxibenzoato de etilo. Se utilizaron 0,1464 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,01%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 400 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 91.000 g de polímero por g de titanio utilizado.

El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente ascendió al 90%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,86 dl/g.

EJEMPLO 9

Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando para la molturación 4,844 g de una mezcla molida (1:1 en peso) de $MgCl_2$ anhidro y B_2O_3 anhidro, 2,441 g de $MgCl_2$ anhidro, 2,391 g de durenó, 2,8912 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y p-metoxibenzoato de etilo.

Se utilizaron 0,1209 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio del 3,0%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 330 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 91.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente fue del 90,5%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,92 dl/g.

EJEMPLO 10

Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando en este caso, para llevar a cabo la molturación, 4,869 g de $MgCl_2$, 4,803 g de acenafteno y 2,969 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y p-metoxibenzoato de etilo.

Se utilizaron 0,0982 g de la mezcla así obtenida (con



25 S

un contenido de titanio de 3,05%) para la polimerización del propileno, tal como se ha ilustrado en el ejemplo 1. Se obtuvieron de este modo 170 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 57.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

5.

El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente ascendió a 86,7%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,65 dl/g.

EJEMPLO 11

10. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando, para la molituración, 4,907 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,835 g de difenilo, 2,963 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y p-metoxibenzoato de etilo.

Se utilizaron 0,1344 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,03%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 296 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 73.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

15.

El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente ascendió al 89%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1.95 dl/g.

20.

EJEMPLO 12

Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando, para la molituración, 4,385 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,456 g de polivinilo-tolueno (obtenido por polimerización radicalica) y 2,414 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y benzoato de etilo. Se utilizaron 0,1151 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,0%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 410 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 118.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

25.

30.

25 SEP 1973



El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente fue del 89%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,92 dl/g.

EJEMPLO 13

5. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando, para la molturación, 4,378 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,3710 g de policarbonato (obtenido por policondensación interfacial entre bis-fenol y fosgeno), 2,4466 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y benzoato de etilo.
10. Se utilizaron 0,115 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,05%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtuvieron de este modo 155 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 44.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.
- 15.

El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente fué igual a 86,3%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,75 dl/g.

EJEMPLO 14

20. Se repitió el ejemplo 1, pero se utilizó en este caso, para la molturación, 5,088 g de $MgCl_2$, 5,054 g de politeno de elevada densidad, 2,7382 del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y benzoato de etilo.
25. Se utilizaron 0,108 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 2,98%) para la polimerización del propileno, tal como se ha ilustrado en el ejemplo 1. Se obtuvieron de este modo 258 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 80.000 g polímero por gramo de titanio utilizado.
30. El residuo resultante de la extracción con n-heptano

25 SEP 1978

hirviente fué de 88,5%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,61 dl/g.

EJEMPLO 15

5. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando en este caso, para llevar a cabo la molturación, 4,794 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,865 g de poliestireno (obtenido por polimerización radicalica) y 2,681 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y benzoato de etilo.

10. Se utilizaron 0,112 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,07%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 320 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 93.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

15. El residuo de la extracción con n-heptano hirviente ascendió al 90,5%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 2,17 dl/g.

EJEMPLO 16

20. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando en este caso, para efectuar la molturación, 4,451 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,464 g de polimetacrilato de metilo, 2,459 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y benzoato de etilo. Se utilizaron 0,118 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3.02%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtuvieron, de este modo, 315 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 88.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

25. El residuo de la extracción con n-heptano hirviente fué del 88%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 2,05 dl/g.

30.

EJEMPLO 17



5. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando para la molturación, 4,956 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,961 g de poliamida (producto obtenido por condensación de cloruro de fumaroil con trans-2,5-dimetilpiperacina), 2,734 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y benzoato de etilo. Se utilizaron 0,115 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 3,02%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtuvieron de este modo 380 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 110.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

10. El residuo de la extracción con n-heptano hirviente ascendió al 90%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,90 dl/g.

EJEMPLO 18

15. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando en este caso para la molturación 4,31 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,342 g de polipropileno (residuo de polipropileno de la extracción con heptano obtenido en una prueba similar a la del ejemplo 12) y 2,39 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y benzoato de etilo.

20. Se utilizaron 0,112 g de la mezcla así preparada (con un contenido de titanio de 3,03%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 1. De este modo se obtuvieron 356 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 105,000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

25. El residuo obtenido de la extracción con n-heptano hirviente fué del 90,5%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,92 dl/g.

EJEMPLO 19

30. Se repitió el ejemplo 1, pero utilizando en este caso, para la molturación, 4,087 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,062 g de



25 SEPT 1973

- cloruro de polivinilo y 2,20 g del complejo 1:1 molar de $TiCl_4$ y benzoato de etilo. Se utilizaron 0,111 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio del 3%) para la polimerización del propileno, tal como se ha ilustrado en el ejemplo 1. Se prepararon de este modo 330 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 99.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

- El residuo obtenido de la extracción con n-heptano hirviente fué del 90%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 1,78 dl/g.

EJEMPLO 20

- Se molturaron en atmósfera de nitrógeno durante 110 horas en un molino de vidrio (longitud = 100 mm, diámetro = 50 mm), conteniendo 550 g de bolas de acero inoxidable con un diámetro de 9,5 mm; 4,10 g de $MgCl_2$ anhidro, 2,17 g de $Cl_3TiOC_6H_5$ y 3,80 g de durenó..

- Se suspendieron 0,0555 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio del 4,15% en peso) en una solución conteniendo 0,655 g de $Al(C_2H_5)_3$ y 0,386 g de p-metoxibenzoato de etilo en 50 cc de n-heptano anhidro y libre de aire; se inyectó la suspensión así obtenida, bajo presión de argón seco, en una autoclave de acero inoxidable de 2 litros de capacidad, equipada con un sistema de agitación magnético, calentada a una temperatura de 65°C y conteniendo 500 g de propileno anhidro y 1,7 n.l. de hidrógeno seco.

- Se interrumpió la agitación al cabo de 5 horas, se descargó el propileno sin polimerizar y se extrajo de la autoclave un producto, en forma de un polvo blanco, que, después de secado, dió 265 g correspondiente a un rendimiento de 106.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

De la extracción con n-heptano hirviente se obtuvo



un residuo de 88,3%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 2,88 dl/g.

EJEMPLO 21

5. Se repitió el ejemplo 18, pero utilizando en este caso, para la molturación, 4,62 g de $MgCl_2$ anhidro, 4,46 g de dureneno y 1,41 g de $Cl_3TiOCH_2-CH(CH_3)_2$.

Se utilizaron 0,0532 g de la mezcla así obtenida (con un contenido de titanio de 2,86 % en peso) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 18.

10. De este modo se obtuvieron 69 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 45.800 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente ascendió al 91,6%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 2,86 dl/g.

15.

EJEMPLO 22

Se repitió el ejemplo 18, pero en este caso se efectuó la molturación utilizando 4,64 g de $MgCl_2$ anhidro, 3,90 g de dureneno, 1,85 g de $Cl_3TiOC_6H_4-pOCH_3$.

20. Se utilizaron 0,0658 g de la mezcla así preparada (con un contenido de titanio de 3,04%) para la polimerización del propileno, tal como se ha descrito en el ejemplo 18. De este modo se obtuvieron 152 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 76.000 g de polímero por gramo de titanio utilizado.

25.

El residuo resultante de la extracción con n-heptano hirviente fué del 87%. La viscosidad inherente del polímero bruto fué de 2,42 dl/g.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana núm. 29676-A/72 del 26.9.72.

5. del 26.9.72.
- 1.- Procedimiento para la polimerización estereorregular de alfa-olefinas, en particular de propileno, en presencia de catalizadores obtenidos por:
- 10. a) el producto de adición y/o sustitución de un compuesto donador de electrones (o una base Lewis) con un compuesto de Al-trialquilo, o el producto de adición de un compuesto donador de electrones con un compuesto de Al-alquilo conteniendo dos o más átomos de Al enlazados entre sí a través de un átomo de oxígeno o de nitrógeno, caracterizándose el producto reaccional a) porque el compuesto orgánico de Al, presente en forma combinada con el compuesto donador de electrones, está comprendido en la gama de 0,01 a 1 mol por mol del compuesto de Al de partida.
 - 15.
 - 20. b) el producto obtenido al contactar un compuesto halogenado de Ti, divalente, trivalente o tetravalente, de preferencia en forma de un compuesto de adición con un donador de electrones, con un vehículo que comprende un dihaluro anhidro de Mg o Mn y una sustancia sólida orgánica e inerte, que no interactúa sustancialmente con el dihaluro anhidro de Mg o Mn, ni con los otros compuestos que forman el catalizador, caracterizándose el vehículo y el componente b) por poseer un área superficial superior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$ o, caracterizándose el componente b) porque en el espectro de rayos X de su polvo se ensancha las líneas de difracción mas intensas, que son típicas del espectro de rayos X de los polvos de dihaluros de Mg o Mn normales, no activados y
 - 25.
 - 30.

25 SET.



- caracterizándose además el componente b) porque la cantidad presente de compuesto de Ti, expresado como Ti metálico, es inferior a 0,3 g átomos por mol de la cantidad total del compuesto donador de electrones presente en forma combinada en el catalizador.
5. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia sólida orgánica inerte del componente b) es un compuesto de bajo peso molecular elegido entre dureno, antraceno, hexaclorobenceno, p-diclorobenceno, acenafteno, naftaleno y difenilo.
10. 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia sólida orgánica inerte del componente b) es un compuesto polimérico elegido entre polietileno, polipropileno, poliviniltolueno, poliestireno, polimetilo-metacrilato, poliámidas, poliéster y cloruro de polivinilo.
15. 4.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sustancia sólida orgánica inerte se utiliza en cantidades comprendidas entre 10 y 50% en peso con respecto a la suma del haluro anhidro de Mg o Mn y del compuesto orgánico inerte.
20. 5.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las sustancias sólidas inorgánicas inertes se utilizan, junto con las sustancias sólidas orgánicas inertes, como diluentes del haluro anhidro de Mg o Mn, en cantidades comprendidas en la gama de 20 a 100% en peso con respecto al haluro anhidro de Mg o Mn.
25. 6.- Procedimiento, de conformidad con cualquier de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto donador de electrones del componente a) se elige del grupo que comprende ésteres y diaminas.
- 30.

25 SE



- 7.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de Ti utilizado para preparar el componente b) es un compuesto de adición con un donador de electrones.
5. 8.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de Ti está contenido en el vehículo en una cantidad, expresada como Ti metálico, comprendida entre 1 y 10% en peso.
10. 9.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el complejo y/o el producto reaccional indicado en a) se prepara antes de adicionarse al componente b).
15. 10.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de adición de Ti se preforma antes de entrar en contacto con el vehículo.
20. 11.- Procedimiento para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 25 de Septiembre de 1973

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

mpc.