

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 21	445705	10 A1
22		FECHA DE PRESENTACION	
		2-3-76	

P.- 62.498

F4018-K96A
(Sanseki)/MS

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA 24 FEB. 1977	33 PAIS
CONCEDIDA		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA POLIMERIZAR O COPOLIMERIZAR UNA ALFA-OLEFINA"		
71 SOLICITANTE (ES) MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo, Japon		
72 INVENTOR (ES) Akinori Toyota, Kiyoshi Odawara y Norio Kashiwa		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

TGG.

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para
preparar polímeros o copolímeros altamente estereorregula-
res, con grandes rendimientos, polimerizando o copolimeri-
zando una alfaolefina que contiene por lo menos 3 átomos de
5 carbono, o copolimerizando una alfaolefina que contiene por
lo menos 3 átomos de carbono, con no más de 10% en moles
de etileno, en presencia de un catalizador compuesto por un
componente catalítico de metal de transición, sólido, espe-
cífico, y un compuesto organometálico de un metal de los
10 grupos I a III de la tabla periódica.

Se han hecho ya algunas sugerencias para polime-
rizar o copolimerizar alfaolefinas en presencia de un ca-
talizador compuesto por (a) un componente catalítico de me-
tal de transición, derivado de un portador sólido, un da-
15 dor de electrones y un compuesto de titanio, y (b) un com-
puesto organometálico de un metal de los grupos I a III de
la tabla periódica. La presente invención es una invención
mejorada de naturaleza selectiva con relación a las inven-
ciones previamente sugeridas por uno o más de los invento-
res de la presente invención, con o sin colaboradores.
20

Una de las sugerencias se refiere a la polimeri-
zación o copolimerización de olefinas en presencia de un
catalizador compuesto por (a) un componente catalítico de
metal de transición, preparado por reacción de un compues-
25 to de estaño o vanadio, un portador sólido de un compuesto
de adición formado entre un dihalogenuro de magnesio y un
dador de electrones, y un compuesto de Si o Sn, selecciona-
do del grupo consistente en compuestos halogenados de si-
licio, compuestos halogenados de estaño, compuestos orga-
30 nohalogenados de silicio y compuestos organohalogenados de

1 estaño, y (b) un componente catalítico de compuesto organo
metálico de un metal de los grupos I a III de la tabla pe-
riódica (DT-OS de Alemania Occidental 2.355.886 expuesta al
público el 16 de Mayo de 1.974). Esta sugerencia declara
5 a los alcoholes alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos,
ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres de áci-
dos carboxílicos aromáticos, cetonas alifáticas y cetonas
aromáticas, como dadores de electrones, pero no dice nada
sobre el uso conjunto de los ésteres de ácidos carboxíli-
10 cos y de los compuestos que contienen hidrógeno activo, ta-
les como los alcoholes de ácidos carboxílicos anteriormen-
te mencionados. Ninguno de los ejemplos de trabajo dados en
esta sugerencia, muestran tal uso conjunto.

También se ha conocido un método para obtener ex-
15 celentes polímeros o copolímeros estereorregulares que com-
prende polimerizar o copolimerizar alfaolefinas que contie-
nen por lo menos 3 átomos de carbono, en presencia de un
catalizador compuesto por (A) un componente catalítico só-
lido, que contiene titanio, consistente en un complejo or-
20 gánico derivado de un halogenuro de magnesio, un componente
específico de silicio, un éster de ácido carboxílico orgá-
nico y un compuesto de titanio y (B) un componente catalí-
tico de organoaluminio (DT-OS 2.504.036 expuesta al públi-
co el 7 de agosto de 1975). Esta patente silencia también
25 el uso conjunto del éster de ácido carboxílico y del com-
puesto que contiene hidrógeno activo, tales como los alcoh-
les o ácidos carboxílicos, y tampoco proporciona ejemplos
de trabajo específicos que cubran dicho uso conjunto.

La DT-OS de Alemania Occidental 2.153.520 (expues-
30 ta al público el 4 de mayo de 1972; correspondiente a la pu

1 blicación de patente, expuesta al público, francesa, número
2.113.313 (29 de mayo de 1972)) describe un procedimiento
2 para preparar selectivamente, bien sea un polímero atáctico
3 como producto principal, o un polímero estereorregular
4 como producto principal.
5

Esta publicación de patente afirma que cuando un
componente catalítico de titanio, obtenido por contacto de
un compuesto de titanio con una mezcla de portador de halógeno
de magnesio de tipo activo y un compuesto anhídrido de
10 un elemento de los grupos I a IV, por ejemplo, Si o Sn, se
utiliza en el procedimiento anterior, preferiblemente en
forma soportada sobre un portador, y se modifica subsiguientemente
con un dador de electrones, se obtiene como producto principal,
15 un polímero estereorregular. Sin embargo, esta publicación
ilustra solamente el SiO_2 y el SnCl_2 como compuesto anhídrido
de silicio o estaño. Además, esta publicación señala que se
pueden utilizar como dadores de electrones, los éteres, tioéteres,
aminas, fosfinas, cetonas y ésteres, pero no indica ningún
20 compuesto específico que caiga dentro de los ésteres. La isotacticidad
del polímero mostrada por el residuo de extracción en n-heptano
hirviente, en todos los ejemplos de la publicación de patente
anterior, es como máximo de aproximadamente un 70% y, por lo tanto,
el procedimiento de esta patente está lejos de ser satisfactorio
25 para la preparación de polímeros altamente estereorregulares.
Por otra parte, el dador de electrones utilizado en esta patente
para la producción de polímeros isotácticos, es solamente la
 $\text{N,N',N'',N'''}\text{-tetrametiletildiamina}$. Además, sólo se utilizan
30 en esta patente realmente, el cloruro de litio anhídrido y el
 SiO_2 , como compuesto anhídrido

1 de un elemento de los grupos I a IV.

La solicitante ha efectuado investigaciones con el fin de proporcionar un catalizador mejorado que pueda suministrar polímeros y copolímeros de alfa olefinas, con
5 por lo menos 3 átomos de carbono, que tengan una estereoregularidad mejorada, con altos rendimientos y puedan ser preparados sin necesidad de los medios lentos de mezclado-pulverización empleados en la segunda sugerencia dada anteriormente, para la preparación del componente catalítico
10 co sólido que contiene titanio. Estas investigaciones condujeron al descubrimiento de que el catalizador antes mencionado, compuesto por (a) un componente catalítico de metal de transición, derivado de un portador sólido, un dador de electrones, y un compuesto de titanio, y (b) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de
15 la tabla periódica, puede ser fácilmente mejorado mediante el uso, como el anterior componente (a) catalítico de metal de transición, un producto sólido obtenido mediante reacción de (1) un producto de reacción que contiene magnesio,
20 derivado de un miembro del grupo consistente en halogenuros de magnesio, compuestos que contienen hidrógeno activo, ésteres de ácidos orgánicos y compuestos de silicio o estaño que contienen por lo menos un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado directamente unidos al
25 silicio o al estaño, con (2) un compuesto de titanio.

Por consiguiente, es un objeto de la presente in
vención proporcionar un procedimiento mejorado para la pre
paración de poliolefinas altamente estereorregulares me
joradas.

30 Otro objeto de esta invención es proporcionar un

1 catalizador mejorado para ser utilizado en el procedimiento de esta invención.

Otros muchos objetos y ventajas de esta invención resultarán más evidentes de la memoria siguiente:

5 La polimerización o copolimerización de alfaolefi-
nas que tienen por lo menos 3 átomos de carbono, a las que se hace referencia en esta solicitud, incluye las homopoli-
merizaciones de alfa-olefinas que tienen por lo menos 3 áto-
mos de carbono, las copolimerizaciones de por lo menos dos
10 alfaolefinas que tienen por lo menos 3 átomos de carbono, y
las copolimerizaciones de alfaolefinas que tienen por lo
menos 3 átomos de carbono, con etileno y/o diolefinas, en
una cantidad preferiblemente de hasta 10% en moles.

15 Ejemplos de las alfaolefinas son el propileno,
1-buteno, 4-metil-1-penteno y 3-metil-1-buteno, y ejemplos
de las diolefinas incluyen las diolefinas conjugadas, tales
como butadieno, y los dienos no conjugados, tales como dici-
clopentadieno, etiliden-norborneno y 1,5-hexadieno.

20 El catalizador utilizado en esta invención está
compuesto por el siguiente componente (a) catalítico sólido
que contiene titanio y el componente (b) catalítico de
organoaluminio.

25 El componente (A) consiste en un producto de reac-
ción que contiene magnesio, derivado de (I) un halogenuro
de magnesio, (II) un compuesto que contiene hidrógeno acti-
vo, (III) un éster de ácido carboxílico orgánico, y (IV) un
compuesto de silicio o estaño que contiene por lo menos un
átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado directamente
unido al silicio o al estaño.

30 Deseablemente, el halogenuro de magnesio (I), co-

1 mo constituyente del componente catalítico sólido que con-
tiene titanio (a), tal como bromuro magnésico, yoduro mag-
nésico o, preferiblemente, cloruro magnésico, es tan anhi-
dro como sea posible, pero es permisible la inclusión de
5 humedad hasta un grado tal que la humedad no afecte sustan-
cialmente al comportamiento del catalizador. El halogenuro
puede ser uno obtenido por deshidratación de una calidad
asequible en el comercio, a de 100 a 400°C, bajo presión re-
ducida, antes de su uso.

10 El halogenuro de magnesio puede ser aquellos com-
puestos de magnesio halogenados que se obtienen por haloge-
nación de compuestos de magnesio, tales como reactivos de
Grignard, sales magnésicas de ácidos orgánicos, o alcohola-
tos magnésicos. También se pueden utilizar productos que
15 se obtienen disolviendo los halogenuros de magnesio descri-
tos anteriormente, en un disolvente polar, tal como aceto-
na o éter, bien solos o junto con, por ejemplo $AlCl_2$,
 $Al(OR)_nCl_{3-n}$ (en las que R es un grupo hidrocarbonado y n
es un número mayor de 0, pero no mayor de 3), o $GeCl_4$, que
20 es soluble en el disolvente anterior y, seguidamente, se-
parando por evaporación el disolvente.

Por razones de conveniencia de uso, el halogenuro
de magnesio está, preferiblemente, en forma de un polvo que
tiene un diámetro de partícula medio de 1 a 50 micras. Pero
25 cuando éste ha de ser pulverizado por un tratamiento de con-
tacto mecánico durante la preparación del catalizador, se
pueden utilizar también polvos de tamaño de partícula gran-
de. El diámetro de partícula medio de 1 a 50 micras signi-
fica que por lo menos el 80% en peso de la totalidad de las
30 partículas, tienen un diámetro de partícula de 1 a 50 micras.

1 Ejemplos de los compuestos que contienen hidrógeno activo (II) son los alcoholes alifáticos, preferiblemente los de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente los de 1 a 4 átomos de carbono, los alcoholes alifáticos, tales
5 como metanol, etanol, propanol o butanol; alcoholes aromáticos, preferiblemente alcohol bencílico, alcohol fenético, alcohol cumílico, trifenilcarbinol, orto-cresol, meta-cresol, 2,6-dimetilfenol o β -naftol; las aminas primarias, tales como etilamina, N-butilamina, sec-butilamina o anilina;
10 na; las aminas secundarias, tales como dietilamina, di-N-butilamina, o difenilamina; y los tioles, tales como el etilmercaptano o el tiofenol; los ácidos carboxílicos alifáticos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido valérico o ácido acrílico; las amidas de ácido o las imidas
15 de ácido de dichos ácidos carboxílicos alifáticos, tales como formamida, acetamida o propionamida. De estos compuestos que contienen hidrógeno activo, se prefieren los anteriormente mencionados alcoholes alifáticos de 1 a 8 átomos de carbono y, los más preferidos, son los alcoholes alifáticos
20 de 1 a 4 átomos de carbono.

Ejemplos de los ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos (III) incluyen ésteres formados entre ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados, de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, que
25 pueden estar substituídos, opcionalmente, por un átomo de halógeno, y los alcoholes seleccionados del grupo consistente en alcoholes primarios alifáticos, saturados o insaturados, de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, los alcoholes alicíclicos, saturados
30 o insaturados, de 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente

1 de 5 a 6 átomos de carbono, y los alcoholes primarios alifá-
ticos, saturados o insaturados, de 1 a 4 átomos de carbono,
substituidos por grupos aromáticos de 6 a 10 átomos de car-
bono, preferiblemente de 6 a 8 átomos de carbono, o átomos
5 de halógeno; los ésteres formados entre ácidos monocarboxí-
licos aromáticos de 7 a 12 átomos de carbono, preferiblemen-
te de 7 a 10 átomos de carbono, y alcoholes seleccionados
del grupo consistente en alcoholes primarios alifáticos, sa-
turados o insaturados, de 1 a 8 átomos de carbono, prefe-
10 riblemente de 1 a 4 átomos de carbono, alcoholes alicíclici-
cos, saturados o insaturados, de 3 a 8 átomos de carbono,
preferiblemente de 5 a 6 átomos de carbono, y los alcoholes
primarios alifáticos, saturados o insaturados, de 1 a 4 áto-
mos de carbono, substituidos por grupos aromáticos de 6 a
15 10 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 8 átomos de car-
bono, o átomos de halógeno; y los ésteres de ácidos carboxí-
licos alicíclicos, tales como ciclopentanocarboxilato de me-
tilo, hexahidrobenczoato de metilo, hexahidrobenczoato de eti-
lo, hexahidrotoluoato de metilo y hexahidrotoluoato de etilo.

20 Ejemplos específicos de los ésteres de ácidos
carboxílicos orgánicos (III) incluyen acetato de metilo,
acetato de etilo, propionato de etilo, cloroacetato de me-
tilo, ciclohexanocarboxilato de metilo, benzoato de metilo,
benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo,
25 toluato de metilo, toluato de etilo, toluato de butilo, etil-
benzoato de etilo, anisato de metilo, anisato de etilo, y
clorobenzoato de etilo. De estos, se prefieren los ésteres
alcohólicos de 1 a 4 átomos de carbono del ácido benzoico o
del ácido benzoico sustituido en el núcleo. El más preferi-
30 do es el uso de benzoato de metilo, benzoato de etilo, toluo

1 to de metilo o toluato de etilo.

El compuesto de Si o Sn (IV) que contiene por lo
menos un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado direc-
tamente unidos a silicio o estaño, pueden contener un áto-
mo de hidrógeno o un grupo alcoxi, etc. Ejemplos específi-
cos del compuesto de silicio o de estaño, son los tetrahalo-
genuros de silicio, tetraalcohilsilicios, alcoholhalogenu-
ros de silicio, alcoholhidruros de silicio, tetrahalogenu-
ros de estaño, dihalogenuros de estaño, alcoholhalogenuros
de estaño, y los halohidruros de estaño. De estos, se pre-
fieren los tetrahalogenuros de silicio y los tetrahalogenu-
ros de estaño, tales como tetracloruro de silicio o tetra-
cloruro de estaño. En el compuesto (IV), el grupo alcoholo
es, preferiblemente, el que contiene de 1 a 4 átomos de
carbono, y el átomo de halógeno es, preferiblemente, cloro.

El compuesto de titanio (2) que ha de hacerse
reaccionar con el producto de reacción que contiene magne-
sio (1) incluye, preferiblemente, compuestos de la fórmula
 $Ti(OR^1)_n X_{4-n}$, en la que X es un átomo de halógeno, tal co-
mo cloro o bromo, R^1 es un grupo alcoholo, tal como un gru-
po alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono y n es un número de
0 a 4.

Ejemplos específicos de tales compuestos de tita-
nio (2) son los tetrahalogenuros de titanio, tales como
tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio o tetrayo-
duro de titanio, trihalogenuros de alcoxititanio, tales co-
mo tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio,
tribromuro de N-butoxititanio; dihalogenuros de dialcoxiti-
tanio, tales como dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de
dietoxititanio, dicloruro de di-n-butoxititanio, o dibromu-

1 ro de dietoxítitanio; monohalogenuros de trialcóxititanio,
tales como cloruro de tributoxititanio, cloruro de trietoxi
titanio, cloruro de tri-n-butoxititanio, y bromuro de trie
toxititanio; y tetraalcóxititanios, tales como tetrametoxi
5 titanio, tetraetoxítitanio y tetra-n-butoxititanio. De es-
tos, se prefieren los tetrahalogenuros de titanio, especial
mente el tetracloruro de titanio.

La proporción molar de los componentes (I)/(II)/
(III)/(IV)(2) utilizados para la preparación del componen-
10 te catalítico (a) es, preferiblemente, 1/(20-0,1)/(20-0,005)/
(por lo menos 0,01)/(por lo menos 0,01) y, más preferible-
mente, 1/(6-0,1)/(3-0,1)/(20-0,2)/(100-0,1).

El orden de adición de estos ingredientes del ca-
talizador y el método de contacto, se describirán seguida-
15 mente.

Existen muchos modos de secuencia de adición y de
método de adición, por ejemplo, adición de una vez, adición
en porciones, o adición de los ingredientes en forma de un
compuesto de adición y, solamente algunos de estos se mos-
20 trarán a continuación.

(1) El halogenuro de magnesio (I) se trata pre-
viamente con el compuesto que contiene hidrógeno activo (II)
y con el éster de ácido orgánico (III). Seguidamente, el
producto tratado se hace reaccionar con el compuesto de si-
25 licio o de estaño (IV). El producto de reacción se lava,
preferiblemente, con un disolvente inerte y, seguidamente,
se trata poniéndolo en suspensión en el compuesto de tita-
nio (2) o en su solución en un disolvente inerte.

(2) El halogenuro de magnesio (I) se trata previa-
30 mente con el compuesto que contiene hidrógeno activo (II).

1 El producto previamente tratado se hace reaccionar con el
compuesto de silicio o de estaño (IV) y el producto de reac-
ción resultante se trata con el éster de ácido orgánico
(III). El producto tratado con éster se lava, preferible-
5 mente, con un disolvente inerte y, seguidamente, se trata
poniéndolo en suspensión en el compuesto de titanio (2) o
en su solución en un disolvente inerte.

En la operación de tratamiento previo anterior,
el halogenuro de magnesio puede ser tratado previamente
10 con un compuesto seleccionado de entre los compuestos que
contienen hidrógeno activo, ésteres de ácidos orgánicos y
compuestos de silicio o estaño, por diversos métodos capa-
ces de permitir el contacto de estos compuestos. Sin embar-
go, el método más preferido es uno que comprende suspender
15 el halogenuro de magnesio en un hidrocarburo inerte, tal co-
mo hexano, heptano, benceno, tolueno o queroseno, añadir el
compuesto que contiene hidrógeno activo y el compuesto de
silicio o de estaño a la suspensión, agitar la mezcla y po-
ner en contacto la mezcla con el éster de ácido orgánico.

20 Usualmente, es suficiente con el tratamiento a la tempera-
tura ambiente, pero, generalmente, se prefiere efectuar el
tratamiento a temperaturas elevadas. El límite superior de
la temperatura de tratamiento es, generalmente, inferior al
punto más bajo de los puntos de ebullición a la presión at-
25 mosférica o de los puntos de descomposición de la suspensión,
y de los compuestos que contienen hidrógeno activo, ésteres
orgánicos y compuestos de silicio o estaño, utilizados para
la preparación del catalizador. El límite superior puede fi-
jarse, en algunos casos, a un nivel superior, empleando
30 presiones elevadas.

1 Generalmente, se utilizan para el tratamiento anterior, temperaturas de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C.

5 El halogenuro de magnesio así tratado previamente, se pone preferiblemente en suspensión en un disolvente inerte, tal como hidrocarburos, y el compuesto de silicio o estaño o su solución en un disolvente inerte, se añade a la suspensión. Generalmente, la reacción transcurre suficientemente a la temperatura ambiente y no es necesario el
10 calentamiento. Generalmente, es ventajoso, sin embargo, realizar la reacción a temperaturas elevadas, ya que esto favorece la reacción. El producto de reacción contiene materiales sin reaccionar y, por lo tanto, se lava preferiblemente con un disolvente inerte, antes de ponerlo en contacto con
15 el compuesto de titanio.

 La reacción del halogenuro de magnesio así tratado con el compuesto de titanio (reacción de soporte) puede ser efectuada poniendo en contacto el halogenuro de magnesio tratado, con el compuesto de titanio, preferiblemente
20 en presencia de un disolvente inerte, por ejemplo a la temperatura ambiente hasta 200°C, durante 10 minutos a 5 horas. Seguidamente, se elimina el compuesto de titanio sin reaccionar, mediante filtración o decantación y, seguidamente, se lava con un disolvente inerte adecuado, tal como
25 hexano, heptano o queroseno, para eliminar el compuesto de titanio no soportado, tanto como sea posible.

 El componente catalítico de compuesto organo-metalico (b) puede ser, por ejemplo, trialcoholaluminios, halogenuros de alcoholaluminio, alcóxidos de alcoholaluminio,
30 arilóxidos de alcoholaluminio, hidruros de alcohol-aluminio.

1 dialcohol cincs, dialcoholmagnesios y halogenuros de alcohol
magnesio, en los que el alcohol es, preferiblemente, un
alcohol con 1 a 12 átomos de carbono, y el halógeno es,
preferiblemente, cloro, bromo o yodo. Ejemplos específicos
5 incluyen trietilaluminio, hidruro de dietilaluminio, tri
propilaluminio, tributilaluminio, cloruro de dietilalumi
nio, bromuro de dietilaluminio, etóxido de dietilaluminio,
peróxido de dietilaluminio, etoxicloruro de etilaluminio,
y sesquicloruro de etilaluminio. De estos, se prefieren los
10 trialcoholaluminios, tales como el trietilaluminio o el
tributilaluminio, los hidruros de dialcoholaluminio, tales
como el hidruro de diisobutilaluminio, y los halogenuros
de dialcoholaluminio, tales como el cloruro de dietilalumi
nio.

15 El procedimiento de la presente invención puede
ser realizado en presencia o en ausencia de un disolvente
orgánico inerte, líquido. Por ejemplo, la polimerización o
copolimerización de acuerdo con el procedimiento de esta
invención, se puede efectuar en fase líquida, en presencia
20 de una olefina líquida, o puede realizarse ésta en fase de
vapor, por ejemplo, en un lecho de catalizador fluidifica
do. Preferiblemente, la polimerización de olefinas de acuer
do con esta invención se realiza en un medio líquido orgá
nico inerte, o en un disolvente orgánico inerte. La canti
25 dad del componente catalítico del metal de transición (a)
es, preferiblemente, de 0,0001 a 1,0 milimoles, más prefe
riblemente de 0,001 a 0,5 milimoles, calculados como áto
mo de titanio por litro de medio líquido orgánico inerte.
La cantidad del componente catalítico de compuesto organo
30 metálico (b) es, preferiblemente, tal que la proporción de

1 átomos metálicos de los grupos I a III a átomos metálicos de
titanio, sea de 1/1 a 2.000/1, más preferiblemente de 1/1 a
300/1.

5 La reacción de polimerización o copolimerización
de olefinas, utilizando el catalizador de esta invención,
se puede llevar a cabo de la misma manera que en el caso
de la polimerización de olefinas, utilizando los cataliza-
dores convencionales del tipo de Ziegler. La reacción se
realiza en ausencia sustancial de oxígeno y de agua. Se uti-
10 liza un medio líquido orgánico inerte adecuado, por ejemplo,
un hidrocarburo alifático, tal como hexano, heptano o que-
roseno, y una olefina y el catalizador y, si se desea, se
alimenta al medio otra olefina y/o diolefina y, seguidamen-
te, se realiza la polimerización o copolimerización.

15 La temperatura de polimerización puede estar, ge-
neralmente, entre 20 y 200°C, preferiblemente entre 50 y
180°C. Generalmente, la reacción se realiza a una presión
de 1 a 50 kg/cm², preferiblemente de 2 a 20 kg/cm². Prefe-
riblemente, la reacción se efectúa a una presión elevada.

20 El control de la distribución del peso molecular mediante
el uso conjunto de la composición catalítica de esta inven-
ción e hidrógeno, es eficaz, tanto en un procedimiento dis-
continuo como en un procedimiento continuo, en la prepara-
ción de polímeros o copolímeros de acuerdo con esta inven-
25 ción.

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos
ilustran la presente invención.

Ejemplo 1.

Preparación del componente catalítico (a)

30 Se puso en suspensión cloruro magnésico anhidro,

1 asequible en el comercio (0,1 moles), en 0,3 litros de que
roseno y se añadieron 0,6 moles de etanol y 0,1 moles de
benzoato de etilo a la suspensión, a la temperatura ambien
te. La mezcla se agitó durante una hora y se añadieron, go
5 ta a gota, a la temperatura ambiente, 0,6 moles de tetra
cloruro de silicio, seguidos por agitación de la mezcla du
rante una hora. La porción sólida del producto resultante
se recogió y se lavó a fondo con queroseno. El producto só
lido se suspendió en 0,3 litros en una solución de querose
10 no que contenía 30 ml de tetracloruro de titanio y la reac
ción se efectuó a 80°C durante 2 horas. Después de la reac
ción, se eliminó por decantación el líquido sobrenadante y
la porción sólida se lavó con queroseno de nueva aportación.
El sólido resultante contenía 38,5 mg de titanio y 595 mg
15 de cloro, en relación a la base atómica, por gramo del mis
mo.

Polimerización

Un autoclave con un volumen disponible de 2 li
tros, se cargó con 0,75 litros de queroseno, 0,375 milimo
20 les de trietilaluminio y 0,0375 milimoles, calculados como
átomo de titanio, del componente catalítico (a) preparado
por el método expuesto en la sección anterior. La mezcla
se calentó a 70°C. Se polimerizó el propileno durante 3 ho
ras, mientras se alimentaba éste en el autoclave, de tal
25 manera que la presión total se mantuvo a 7 kg/cm². El com
ponente sólido del producto resultante fue recogido por
filtración, lavado con hexano y, seguidamente, secado, para
proporcionar 365 g de polipropileno, en forma de polvo blan
co. El polímero tenía un residuo de extracción en heptano
30 hirviente de 95,3%, y una densidad aparente de 0,31 g/ml.

1 Por otra parte, la concentración de la porción líquida dió
12,7 g de un polímero soluble en disolvente.

El catalizador utilizado tenía una actividad de
polimerización específica media de 480 PP-g/titanio-mm.ho
5 ra. atmósfera.

Ejemplos 2 a 11.

Se preparó un componente catalítico (a) de la mis
ma manera que en el ejemplo 1, a excepción de que se varió
la combinación del alcohol, éster y compuesto de silicio o
10 estaño. El propileno se polimerizó de la misma manera que
en el Ejemplo 1, utilizando 0,05 milimoles/litro, calcula-
dos como átomo de titanio, del componente catalítico (a),
y cada uno de los diversos compuestos de organoaluminio
mostrados en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la
15 Tabla 1.

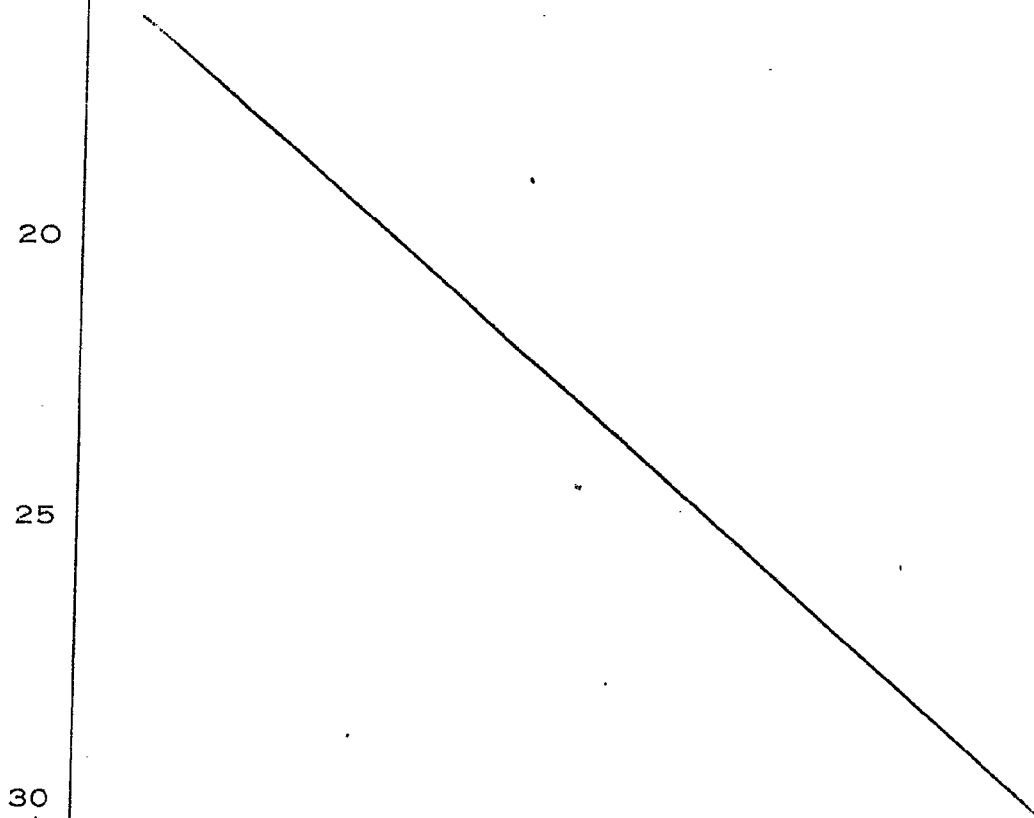



Tabla 1

Componente catalítico (a)		Resultados de la polimerización														
Materiales		Rendimiento (g)				Propiedades			Actividad de polimerización específica media (PT-g/Ti. mM.hora. atmósfera)							
Ejemplo	Alcohol	Ester		Compuesto de Si ó Sn		Polímero en polvo	Polímero soluble	Residuo de extracción de polvo (%)	Densidad aparente (g/ml)	Ti (mg/g)	Cl (mg/g)	Polímero en polvo	Polímero soluble	Residuo de extracción de polvo (%)	Densidad aparente (g/ml)	Actividad de polimerización específica media (PT-g/Ti. mM.hora. atmósfera)
		Moles	Nombre	Moles	Nombre											
2	Etanol	0,6	Benzoato de etilo	0,1	SiCl ₃ H	0,6		343	12,7	94,9	0,30	343	12,7	94,9	0,30	452
3	Isopropanol	0,6	benzoato de metilo	0,1	SiCl ₄	0,6		356	14,5	94,3	0,30	356	14,5	94,3	0,30	470
4	Octanol	0,6	O-tolueno de etilo	0,1	SiCl ₄	0,6		335	14,4	94,4	0,30	335	14,4	94,4	0,30	444
5	Etanol	0,6	benzoato de etilo	0,2	SnCl ₄	0,5		315	10,0	94,4	0,29	315	10,0	94,4	0,29	413
6	Etanol	0,5	benzoato de etilo	0,2	Sn(O ₂ H ₅) ₄	0,5		306	14,5	94,9	0,29	306	14,5	94,9	0,29	407
7	Etanol	0,6	orto-toluenato de etilo	0,04	SiCl ₃ (OC ₂ H ₅)	0,4		308,5	14,4	94,0	0,30	308,5	14,4	94,0	0,30	410
8	Etanol	0,6	"	0,04	SiCl ₃ -O-C ₆ H ₄ -CH ₃	0,4		320,5	16,1	94,2	0,29	320,5	16,1	94,2	0,29	428
9	Alcohol cumílico (#)	0,3	"	0,04	SiCl ₄	0,4		315,5	13,1	94,7	0,29	315,5	13,1	94,7	0,29	463
10	Orto-cresol (#)	0,3	"	0,04	SiCl ₄	0,4		349	16,1	94,7	0,29	349	16,1	94,7	0,29	464
11	2,6-dimetilfenol (#)	0,3	"	0,04	SiCl ₄	0,4		307	12,1	94,9	0,29	307	12,1	94,9	0,29	405

(#) La reacción entre el cloruro magnésico y el alcohol se realizó a 100°C.

Tabla 1

		Componente catalítico (a)							
		Materiales							
		Alcohol		Ester		Compuesto de Si o Sn		Cantidad soportada	
Ejem- plo		Nombre	Moles	Nombre	Moles	Nombre	Moles	Ti (mg/g)	Cl (mg)
10	2	Etanol	0,6	Benzoato de etilo	0,1	SiCl ₃ H	0,6	39,5	58
	3	Isopropanol	0,6	benzoato de metilo	0,1	SiCl ₄	0,6	41,5	57
	4	Octanol	0,6	O-toluato de etilo	0,1	SiCl ₄	0,6	40,6	58
15	5	Etanol	0,6	benzoato de etilo	0,2	SnCl ₄	0,5	40,5	57
	6	Etanol	0,5	benzoato de etilo	0,2	Sn(C ₂ H ₅) ₄	0,5	36,4	59
	7	Etanol	0,6	orto-toluato de etilo	0,04	SiCl ₃ (OC ₂ H ₅)	0,4	40,0	58
20	8	Etanol	0,6	"	0,04	SiCl ₃ -O- 	0,4	46,0	57
	9	Alcohol cumílico (#)	0,3	"	0,04	SiCl ₄	0,4	46,3	57
25	10	Orto-cresol (#)	0,3	"	0,04	SiCl ₄	0,4	45,8	57
	11	2,6-dimetilfenol (#)	0,3	"	0,04	SiCl ₄	0,4	45,7	57

(#) La reacción entre el cloruro magnésico y el alcohol se r

Tabla 1

Estado de in				Resultados de la polimerización				
				Rendimiento (g)		Propiedades		Actividad de polimerización específica media (PP-g/Ti. mM.hora. atmósfera)
				Polímero en polvo	Polímero soluble	Residuo de extracción de polvo (%)	Densidad aparente (g/ml)	
Moles	Cantidad soportada							
	Ti (mg/g)	Cl (mg/g)						
	0,6	39,5	585	343	12,7	94,9	0,30	452
	0,6	41,5	575	356	14,5	94,3	0,30	470
	0,6	40,6	580	335	14,4	94,4	0,30	444
	0,5	40,5	570	315	10,0	94,4	0,29	413
4)	0,5	36,4	596	306	14,5	94,9	0,29	407
5)	0,4	40,0	585	308,5	14,4	94,0	0,30	410
3)	0,4	46,0	570	320,5	16,1	94,2	0,29	428
	0,4	46,3	574	315,5	13,1	94,7	0,29	463
	0,4	45,8	570	349	16,1	94,7	0,29	464
	0,4	45,7	575	307	12,1	94,9	0,29	405

co y el alcohol se realizó a 100°C.

1 Ejemplo 12Preparación del componente catalítico (a)

5 Cloruro magnésico anhidro, asequible en el comercio (0,1 moles), fue puesto en suspensión en 0,3 litros de queroseno y se añadieron a la suspensión, a la temperatura ambiente, 0,4 moles de etanol. Seguidamente, se añadieron gota a gota, a la temperatura ambiente, 0,4 moles de tetracloruro de silicio y la mezcla se agitó durante una hora. A
10 continuación, se añadieron 0,15 moles de benzoato de etilo y la temperatura se elevó a 70°C. La mezcla se agitó durante una hora. El líquido sobrenadante fue lavado a fondo con queroseno de nueva aportación. Seguidamente, se añadieron 30 ml de tetracloruro de titanio y la mezcla se calentó a 100°C y se agitó durante 2 horas. Después de la
15 reacción, se decantó la mezcla y el líquido sobrenadante se lavó a fondo con queroseno de nueva aportación. El sólido obtenido por la reacción contenía 36,5 mg de titanio y 600 mg de cloro, calculados como átomos por gramo del
20 mismo.

Polimerización

El propileno se polimerizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, a excepción de que se utilizaron
25 0,0375 milimoles del componente catalítico (a) y 0,375 milimoles de triisobutilaluminio, en lugar de 0,375 milimoles de trietilaluminio. Como resultado se obtuvieron 309 g de un polímero en polvo blanco, y 11,2 g de un polímero soluble en disolvente. El polímero en polvo tenía un residuo de extracción, en n-heptano hirviente, de 94,6%, y una densidad
30

1 aparente de 0,31 g/ml. La actividad de polimerización espe-
cífica media era de 407 PP-g/Ti.mM.hora.atmósfera.

Ejemplo comparativo 1.

5 Cuando se polimerizó propileno, utilizando un ca-
tálizador preparado de la misma manera que en el Ejemplo
1, a excepción de que no se utilizó benzoato de etilo, se
obtuvieron 138 g de un polímero en polvo blanco y 76 g de
un polímero soluble, en disolvente. El polímero en polvo te-
nía un residuo de extracción en n-heptano hirviente, de so-
10 lamente 71,3%, y una densidad aparente inferior a 0,1 g/ml.
La actividad de polimerización específica media era de 272
PP-g/Ti.mM.hora.atmósfera.

Ejemplo comparativo 2.

15 Se polimerizó propileno de la misma manera que
en el Ejemplo 1, utilizando un catalizador preparado de la
misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que se
utilizó benzoato de etilo en lugar del etanol, y la reac-
ción de éste con el cloruro magnésico anhidro, se realizó
a 180°C. Como resultado, se obtuvieron 73,8 g de un polí-
20 mero en polvo y 16,8 g de un polímero soluble en disolven-
te. El polímero en polvo tenía un residuo de extracción en
n-heptano hirviente, de solamente 85,1% y una densidad apa-
rente de 0,5 g/ml. La actividad de polimerización específi-
ca media era de 58 PP-g/Ti.mM.hora.atmósfera.

25

30

REIVINDICACIONES

1
5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento mejorado para polimerizar o copolimerizar una alfa-olefina que contiene por lo menos 3 átomos de carbono o para copolimerizar dicha alfa-olefina con no más de 10% en moles de etileno, en presencia de un catalizador compuesto de (a) un componente de catalizador de metal de transición derivado de un portador sólido, un
15 dador de electrones y un compuesto de titanio, y (b) un compuesto organometálico de un metal de los grupos I a III de la tabla periódica; en el que la mejora comprende que dicho componente de metal de transición (a) es un componente sólido de metal de transición obtenido por reacción de (1) un
20 producto de reacción que contiene magnesio, derivado de un miembro del grupo consistente en (1) un halogenuro de magnesio, (II) un compuesto que contiene hidrógeno activo, (III) un éster de ácido orgánico y (IV) un compuesto de silicio o de estaño, que contiene por lo menos un átomo de ha
25 lógeno o un grupo hidrocarbonado, directamente unidos al silicio o al estaño, con (2) un compuesto de titanio.

30 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho compuesto que contiene hidrógeno activo es un miembro seleccionado del grupo que consiste en alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, aminas primarias, aminas

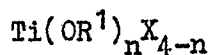
1 secundarias, ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácido de dichos ácidos, e imidas de ácido de dichos ácidos.

3^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a,
en el que dicho éster de ácido orgánico es un miembro se-
5 leccionado del grupo que consiste en ésteres formados entre
ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados, de
1 a 8 átomos de carbono, que pueden estar substituidos, op-
cionalmente, por un átomo de halógeno, y alcoholes selec-
cionados del grupo consistente en alcoholes primarios ali-
10 fáticos, saturados o insaturados, de 1 a 8 átomos de car-
bono, alcoholes alicíclicos, saturados o insaturados, de 3
a 8 átomos de carbono, y alcoholes primarios alifáticos, sa-
turados o insaturados, de 1 a 4 átomos de carbono, substi-
tuidos por grupos aromáticos de 6 a 10 átomos de carbono
15 o por átomos de halógeno; ésteres formados entre ácidos mo-
nocarboxílicos aromáticos de 7 a 12 átomos de carbono, y
alcoholes seleccionados del grupo consistente en alcoholes
primarios alifáticos, saturados o insaturados, de 1 a 8 áto-
mos de carbono, alcoholes alicíclicos, saturados o insatura-
20 dos, de 3 a 8 átomos de carbono, y alcoholes primarios alifá-
ticos, saturados o insaturados, de 1 a 4 átomos de carbono,
substituidos por grupos aromáticos de 6 a 10 átomos de car-
bono o por átomos de halógeno; y ésteres de ácidos carboxí-
licos alicíclicos, seleccionados del grupo consistente en
25 ciclopentanocarboxilato de metilo, hexahidrobencato de me-
tilo, hexahidrobencato de etilo, hexahidrotoluoato de meti-
lo y hexahidrotoluoato de etilo.

4^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a, en
el que dicho compuesto de silicio o de estaño está selec-
30 cionado del grupo que consiste en tetrahalogenuros de sili-

1 cio, tetrahalogenuros de estaño, tetraalcohilsilicios, ha
logenuros de silicio alcoholo, hidruros de silicio alcohilo,
halogenuros de estaño alcoholo y halogenuros de hidru-
ros de estaño.

5 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que dicho compuesto de titanio (2) es un compuesto
de la fórmula



10 en la que X es un átomo de halógeno, R¹ es un grupo alcohil
lo y n es un número de 1 a 4.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
en el que la proporción molar de (I)/(II)/(III)/(IV)/(2) es
1/(20-0,1)/(20-0,005)/(por lo menos 0,1)/(por lo menos
0,1).

15 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en
el que dicha polimerización o copolimerización se realiza
en un medio líquido orgánico e inerte, utilizando el compo-
nente (a) en una cantidad de 0,0001 a 1,0 milimoles, calcu-
lada como átomo de titanio por litro del medio líquido or-
gánico inerte, y el componente (b) en una cantidad tal que
20 la proporción de dicho metal de los grupos I a III/Ti (co-
mo proporción atómica de metal) es 1/1 a 1000/1.

25 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en
el que dicho componente (b) es un miembro seleccionado del
grupo consistente en trialcoholaluminios, halogenuros de
alcoholaluminio, alcóxidos de alcoholaluminio, arilóxidos
de alcoholaluminio, hidruros de alcoholaluminio, dialcohol
cincos, dialcoholmagnesios y halogenuros de alcohol-magnesio,
en los que el alcoholo es un alcoholo que contiene de 1 a
30 12 átomos de carbono, y el halógeno es cloro, bromo o yodo.

1 9a.- "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA POLIMERIZAR
O COPOLIMERIZAR UNA ALFA-OLEFINA"

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

5 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 MAR. 1976

P.A.

10 Fernando de Eizaburu
Por Poderes 

15

20

25

30