

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

446441

19 ES	11	10 A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
21815 A/75	28 Marzo 1975	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J, C07C	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPONENTES DE CATALIZADORES UTILES PARA POLIMERIZAR OLEFINAS"

71 SOLICITANTE (S)
MONTEDISON S.p.A.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)
Umberto GIANNINI - Enrico ALBIZZATI - Sandro PARODI - Franco PIRINOLI

73 TITULAR (ES)
MONTEDISON S.p.A.

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

### MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos componentes catalíticos útiles para polimerizar y copolimerizar olefinas, al método para prepararlos, a los catalizadores de éstos obtenidos y a su empleo en la (co)polimerización de olefinas.

Más concretamente este invento se refiere a catalizadores dotados de una actividad particularmente elevada en la polimerización de etileno o de alfa-olefinas o de mezclas de etileno con alfa-olefinas y/o con diolefinas o multiolefinas.

Se conoce el polimerizar y copolimerizar etileno en presencia de diversos tipos de catalizadores, especialmente aquellos que están constituidos por el producto de la reacción entre un compuesto de titanio o vanadio o zirconio y un derivado metalorgánico de un metal perteneciente a los grupos I, II o III de la Tabla Periódica.

Entre los compuestos de titanio se han utilizado también los halotitanatos de la fórmula  $M_2TiX_{n+2}$ , en donde M es un metal alcalino o un grupo amónico cuaternario; X es un halógeno, de preferencia Cl o Br; n es la valencia del titanio. Algunos compuestos típicos de esta clase son  $Na_2TiCl_6$ ,  $K_2TiCl_6$  y  $[N(C_2H_5)_4]_2TiCl_6$ .

Los catalizadores preparados a partir de los halotitanatos antes citados exhiben una baja actividad en la polimerización de etileno y de alfa-olefinas y son, por lo general, bastante menos activos que los haluros de titanio correspondientes; por este motivo no se uti-

lizan en la producción comercial de poliolefinas.

5. Los halotitanatos que tienen la fórmula antes indicada, en donde M es un metal del grupo II de la Tabla Periódica, eran desconocidos hasta ahora, con la excepción de  $MgTiF_6$ , que además que no exhibe ninguna actividad catalítica significativa en la polimerización de olefinas.

10. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible utilizar, en calidad de componentes catalíticos en la polimerización de olefinas, una nueva clase de compuestos metálicos que contienen, por lo menos, un átomo de Mg o Mn o Ca y, por lo menos, un átomo de Ti, V o Zr; estos compuestos, cuando se combinan con compuestos metalorgánicos de los metales pertenecientes a los grupos I, II y III de la Tabla Periódica, proporcionan catalizadores útiles para polimerizar olefinas y se caracterizan por una actividad catalítica muy elevada.

15. Los componentes catalíticos según este invento son complejos que tienen la fórmula general

20.  $M_m M' X_{2m} Y \cdot nNE$ , en donde:

M = Mg, Mn y/o Ca;

m = un número comprendido entre 0,5 y 2;

M' = Ti, V y/o Zr;

X = Cl, Br o J;

25. Y = uno o mas átomos o grupos iguales o distintos entre sí, elegidos entre átomos de halógeno, átomos de halógeno y contemporáneamente de oxígeno,  $-NR_2$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $O=C-R$ ,  $-O\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-R$  (R = radical hidrocarbúrico, en particular un alquilo, arilo, cicloalquilo o

aralquilo), anión de acetilacetato, anión de acetilacetato y contemporáneamente átomos de oxígeno estando presentes dichos grupos o átomos en una cantidad tal que satisfaga la valencia de  $M'$ ;

5.  $n$  = un número variable comprendido entre 0,5  $n$  y 20  $n$ ;

$E$  = un compuesto donador de electrones elegido entre las clases de compuestos siguientes:

a) ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos;

b) alcoholes;

10. c) éteres;

d) aminas;

e) ésteres de ácido carbónico;

f) nitrilos;

g) fosforamidas, ésteres de ácido fosfórico y fosforoso oxiclóruo de fósforo.

15.

En la fórmula anterior una parte de Ti, V y/o Zr puede substituirse por metales elegidos entre Zn, Al, Sn y metales de transición, por ejemplo Fe, Co, Ni, Cr, Mo, en una cantidad tal que la relación atómica entre estos metales y Ti, V y/o Zr esté comprendida entre 0,1:1 y 2:1.

20.

En los límites de las clases antes citados de compuestos donadores de electrones se han obtenido resultados particularmente interesantes con ésteres alquílicos de ácidos alifáticos o aromáticos en donde el alquilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono; éteres ROR' en donde R y R', iguales o distintos, pueden ser alquilos conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, o arilos; nitrilos aromáticos; ésteres alquílicos de ácido fosfórico o fosforoso, en donde el alquilo contiene de 1 a 8 átomos de carbono.

25.

Los compuestos típicos de las clases antes citadas, que han dado los mejores resultados con respecto a la actividad de los catalizadores obtenidos de éstos son: acetato de etilo, benzoato de etilo, malonato dietílico, metanol, etanol, éter etílico, tetrahidrofureano, piridina, etilencarbonato, benzonitrilo, oxicloloruro de fósforo, hexametilfosforamida y fosfito de trifenilo.

Los complejos antes citados pueden prepararse haciendo reaccionar en proporciones apropiadas el haluro  $MX_2$  con el compuesto  $M'Y$ , a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y  $150^{\circ}C$ , en disolventes particulares  $E$  que actúan como compuestos donadores de electrones y se aíslan mediante cristalización a partir del mismo disolvente o mediante evaporación del disolvente o por precipitación con un disolvente en donde los complejos son insolubles.

En el caso de que el haluro  $MX_2$  o el compuesto  $M'Y$  sean poco solubles en el disolvente  $E$ , será aconsejable llevar a cabo la reacción antes citada en otro disolvente apropiado donador de electrones  $E'$ , con el fin de obtener el complejo  $M'_m X_{2m} Y \cdot nE'$  que, después de aislamiento, se trata a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y  $150^{\circ}C$  con un exceso de disolvente  $E$  que desplaza el disolvente  $E'$ . Para llevar a cabo este desplazamiento es también posible adicionar un exceso de disolvente  $E$  a la solución del complejo  $M'_m X_{2m} Y \cdot nE'$  en el disolvente  $E'$ .

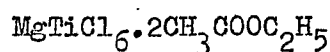
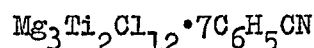
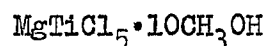
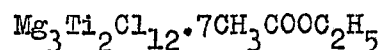
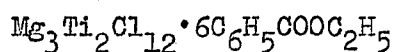
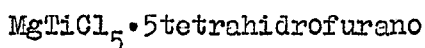
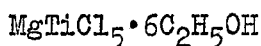
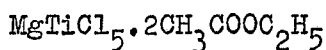
Por lo general la relación molar entre los compuestos reactivos  $MX_2$  y  $M'Y$  corresponde al valor de  $m$  en el complejo que ha de prepararse. Sin embargo, es

- posible obtener también componentes catalíticos muy activos utilizando un exceso de haluro  $\text{MX}_2$  con respecto a la cantidad normalmente utilizada para preparar el complejo deseado (relación molar  $\text{MX}_2/\text{M}'\text{Y}$  superior a 2): en este caso, mediante cristalización o evaporación del disolvente o por precipitación con un disolvente apropiado, se aísla una mezcla constituida por el complejo deseado (o el complejo conteniendo el disolvente  $\text{E}'$ ) y por un complejo constituido por haluro  $\text{MX}_2$  y disolvente  $\text{E}$  (o disolvente  $\text{E}'$ ).
- 5.
10. De modo análogo es posible utilizar un exceso del compuesto  $\text{M}'\text{Y}$  con respecto a la cantidad normalmente utilizada para obtener el complejo que ha de prepararse (relación molar  $\text{M}'\text{Y}/\text{MX}_2$  superior a 2): en este caso se aísla una mezcla del complejo deseado (o del complejo conteniendo el disolvente  $\text{E}'$ ) y de un complejo constituido por el compuesto  $\text{M}'\text{Y}$  y por el disolvente  $\text{E}$  (o disolvente  $\text{E}'$ ).
- 15.
- También es posible utilizar mezclas de dichos complejos preformados del invento con un dihaluro de  $\text{Mg}$  anhidro, mostrando el espectro a los rayos  $\text{X}$  de dichas mezclas un halo con un pico de intensidad desplazado con respecto a la distancia interplanar de la línea más intensa que aparece en el espectro del dihaluro de  $\text{Mg}$  de tipo normal. El espectro del dicloruro y dibromuro de  $\text{Mg}$  de tipo normal se define en ASTM 3-0854 para el dicloruro y en ASTM 15-836 para el dibromuro,
- 20.
25. El contenido de dihaluro de  $\text{Mg}$  esta comprendido entre 1 y 99% en peso, más particularmente entre 20 y 80%<sup>en</sup>/peso.
- Estas mezclas pueden prepararse, por ejemplo, comolurando los componentes bajo condiciones tales que el espectro a los rayos  $\text{X}$  del producto molturado muestre la anterior modificación.

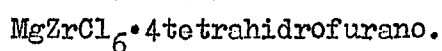
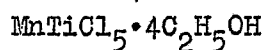
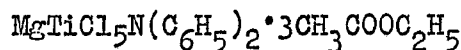
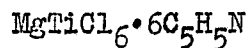
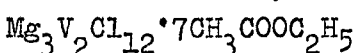
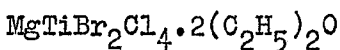
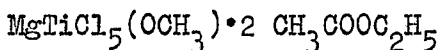
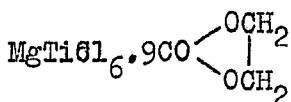
Entre los compuestos de Ti, V y Zr útiles para preparar los complejos antes descritos pueden citarse los siguientes:  $TiCl_2$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $TiOCl_2$ ,  $TiBr_4$ ,  $TiJ_4$ ,  $Cl_3TiOCH_3$ ,  $Cl_2Ti(OC_4H_9)_2$ ,  $Ti(OC_4H_9)_4$ ,  $Cl_3TiN(C_2H_5)_2$ ,  $Cl_3TiOCOC_6H_5$ ,  
 5.  $Cl_3TiSC_6H_5$ ,  $Cl_3Ti$ -acetilacetato,  $Cl_3TiOSO_2C_6H_5$ ,  $Cl_3TiOC_6H_5$ ,  $VCl_3$ ,  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $Cl_2VOOC_4H_9$ ,  $V(OC_4H_9)_3$ ,  $ClV$ (acetilacetato) $_2$ ,  $Cl_2VOCOC_6H_5$ ,  $VO$ -acetilacetato,  $ZrCl_4$ ,  $Cl_3ZrOC_4H_9$ .

A continuación se exponen algunos ejemplos de complejos metálicos comprendido en la fórmula general  $M_nM'X_{2m}Y.nE$  antes indicada:

10.

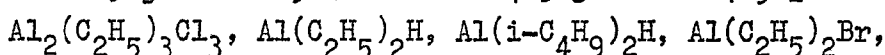
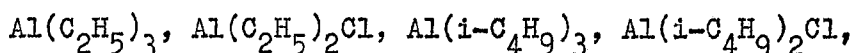


15.

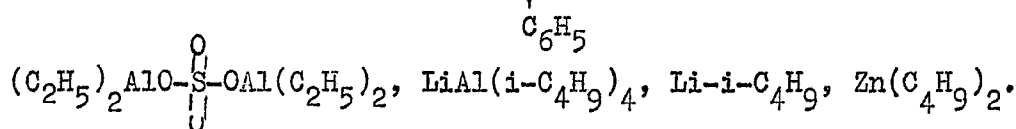
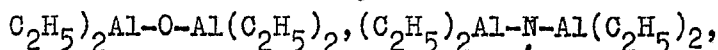


320.

Los compuestos metalorgánicos particularmente apropiados para preparar los catalizadores de este invento son los siguientes



25.



La relación molar entre el compuesto metalorgánico y el complejo conteniendo Ti, V o Zr no es crítica

y en el caso de la (co)polimerización de etileno y de alfa-olefinas se prefiere que esté comprendida entre 10 y 1000.

5. Los catalizadores de conformidad con el presente invento se utilizan en la (co)polimerización de las olofinas, en particular de etileno, propileno, buteno-1 y 4-metilpenteno-1, según técnicas convencionales, o sea en fase líquida, ya sea en presencia o en ausencia de un disolvente inerte, o en fase gaseosa. En calidad de disolvente inerte puede utilizarse, convenientemente, un hidrocarburo alifático o cicloalifático como, por ejemplo, hexano, heptano, ciclohexano.

10. La temperatura de (co)polimerización puede estar comprendida entre  $-80^{\circ}$  y  $200^{\circ}$  C, de preferencia entre  $50^{\circ}$  y  $100^{\circ}$  C, operando a la presión atmosférica o bajo presión. La regulación del peso molecular durante la (co)polimerización se efectúa según métodos conocidos, operando, por ejemplo, en presencia de haluros de alquilo, compuestos metalorgánicos de Zn o Cd, o hidrógeno.

15. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el presente invento industrial, sin que en modo alguno impliquen limitación del mismo.

#### EJEMPLO 1

20. Se disuelve, en atmósfera de nitrógeno, 1,1 g de  $TiCl_3HR$ , preparado por reducción de  $TiCl_4$  con  $H_2$ , (7,1 m.moles), en 100 cc de acetato de etilo anhidro.

De modo análogo se disuelven 0,68 g de  $MgCl_2$  anhidro (7,1 m.moles) en 31 cc de acetato de etilo anhidro. Se reúnen las dos soluciones y se hacen reaccionar a  $60^{\circ}$  C

durante 2 horas.

El producto reaccional, extremadamente soluble, se aísla mediante evaporación del disolvente.

5. De este modo se obtiene un polvo verde grisáceo que revela, con el análisis, una composición correspondiente a la fórmula  $MgTiCl_5 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ .

10. El espectro de difracción de los rayos X y las bandas de absorción de infrarrojos características del grupo  $>C=O$  revelan que este producto es un compuesto bien definido.

15. A título comparativo se examinan los complejos  $TiCl_3 \cdot CH_3COOC_2H_5$  y  $MgCl_2 \cdot CH_3COOC_2H_5$  y su mezcla mecánica en una relación molar 1:1. El espectro de rayos X y de infrarrojos resulta totalmente distinto del de los productos antes expuestos.

20. Las pruebas de polimerización de etileno lleva dase cabo utilizando, en calidad de componentes catalíticos, los complejos  $MgTiCl_5 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ ,  $TiCl_3 \cdot CH_3COOC_2H_5$  y la mezcla mecánica antes citada se exponen en la Tabla (Pruebas I, II y III).

#### EJEMPLO 2.

Se disuelven, en atmósfera de nitrógeno, 6,92 g de  $MgCl_2$  anhidro (72,7 m.moles), en 100 cc de acetato de etilo anhidro.

25. De modo análogo se disuelven 7,48 g de  $TiCl_3HR$  (48,46 m.moles) en 72 cc de acetato de etilo anhidro.

Se reúnen las dos soluciones y se hacen reaccionar bajo agitación durante 4 horas a 60°C. El producto reaccional resultante es extremadamente soluble y

se aísla mediante evaporación del disolvente. Se obtiene un polvo verde claro cuyo análisis revela una composición correspondiente a la fórmula  $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$ .

5. El espectro de rayos X de este producto exhibe difracciones que no pueden atribuirse al  $TiCl_3 \cdot CH_3COOC_2H_5$  ni al  $MgCl_2 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ ; de modo análogo las bandas de absorción del grupo  $>C=O$  en el espectro de infrarrojos tienen posiciones distintas de las correspondientes a los complejos de  $TiCl_3$  y  $MgCl_2$  con acetato de etilo.

Las pruebas de polimerización de etileno utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se exponen en la Tabla (pruebas IV y V).

15. EJEMPLO 3.

Se disuelven por separado, en atmósfera de nitrógeno, 0,95 g de  $TiCl_3 \cdot HR$  (6,1 m.moles) y 0,65 g de  $MgCl_2$  anhidro (6,1 m.moles) en 80 cc de alcohol etílico desaireado y en 20 cc del mismo alcohol respectivamente.

20. Se reúnen las dos soluciones y se hacen reaccionar a la temperatura del ambiente durante 12 horas. Se aísla el producto reaccional mediante evaporación del disolvente y se seca. De este modo se obtiene un polvo gris, cuyo análisis revela una composición correspondiente a la fórmula  $MgTiCl_5 \cdot 6C_2H_5OH$ .

25. La polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba VI).

EJEMPLO 4.

Se disuelven por separado, en atmósfera de nitrógeno, 1,4 g de  $TiCl_3 \cdot HR$  (9,05 m.moles) y 0,86 g de  $MgCl_2$  anhidro (9,05 m.moles) en 100 cc de metanol anhidro desaireado y en 50 cc del mismo alcohol, respectivamente.

5. Se reúnen las dos soluciones y se hacen reaccionar a 50°C durante 4 horas. Se aísla el producto reaccional mediante evaporación del disolvente y se seca.

Se obtiene de este modo un polvo gris que revela, con el análisis, una composición correspondiente a la fórmula  $MgTiCl_5 \cdot 10CH_3OH$ .

10.

La polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba VII).

EJEMPLO 5.

15.

Se disuelven por separado, en atmósfera inerte, 2,4 g (10 m.moles) de  $MgCl_2 \cdot 2$ tetrahidrofurano y 3,6 g (10 m.moles) de  $TiCl_3 \cdot 3$ tetrahidrofurano en 300 cc de tetrahidrofurano anhidro y en 200 cc de tetrahidrofurano anhidro respectivamente.

20.

Se reúnen las dos soluciones y se hacen reaccionar bajo agitación a la temperatura del ambiente durante 2 horas. Se aísla el producto mediante la evaporación del disolvente y se seca. Se obtiene de este modo un polvo gris, cuyo análisis revela una composición correspondiente a la fórmula  $MgTiCl_5 \cdot 5$ tetrahidrofurano.

25.

La polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba VIII).

EJEMPLO 6.

Se disuelven 2,8 g de  $MgCl_2$  anhidro (29,5 m.moles) en 59 cc de acetato de etilo anhidro.

5. Por separado se disuelven 4,4 g de  $TiCl_3$  ARA, preparado por reducción de  $TiCl_4$  con Al metálico y activado mediante molturación en seco, (22,1 m.moles) en 60 cc de acetato de etilo anhidro.

Se recogen las dos soluciones y se deja que reaccione a 50°C durante 4 horas.

10. Se evapora hasta sequedad la solución de color verde oscuro resultante, con lo que se obtiene un sólido violeta cuyo análisis revela una composición correspondiente a la fórmula  $Mg_4Ti_3AlCl_{20} \cdot 12CH_3COOC_2H_5$ .

15. Este complejo contiene también Al debido a que el  $TiCl_3$  preparado mediante reducción de  $TiCl_4$  con Al se encuentra en forma de  $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$ .

La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba IX).

#### EJEMPLO 7.

20. Se suspende en 30 cc de benzoato de etilo 1,6 g del complejo de la fórmula  $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$ , preparado como se ha descrito en el ejemplo 2, y se calienta la suspensión así obtenida hasta 100°C durante 6 horas. Se filtra el producto reaccional, se lava a la temperatura del ambiente con 200 cc de n-heptano y se seca bajo vacío.

El sólido amarillo así obtenido exhibe, con el análisis, una composición correspondiente a la fórmula  $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 6C_6H_5COOC_2H_5$ .

Las pruebas de polimerización de etileno llevadas a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se exponen en la Tabla (pruebas X, XI y XXXVI).

5. EJEMPLO 8

Se suspende en 30 cc de benzonitrilo 1,8 g del complejo que tiene la fórmula  $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$ , preparado según el ejemplo 2. Siguiendo las mismas modalidades del ejemplo 7 se aísla un sólido pardo que exhiben con el análisis, una composición correspondiente a la fórmula  $Mg_3Ti_2Cl_{12} \cdot 7C_6H_5CN$ .

10.

La polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XII).

15. EJEMPLO 9

Se disuelven por separado, en atmósfera de nitrógeno, 2,6 g de  $MgCl_2$  anhidro (27,4 m.moles) y 3 cc de  $TiCl_4$  (27,4 m.moles) en 200 cc de acetato de etilo anhidro y en 60 cc de acetato de etilo anhidro, respectivamente.

20.

Se reúnen las dos soluciones y se hacen reaccionar bajo agitación durante 4 horas a 60°C. De la solución concentrada precipita con el enfriamiento un sólido cristalino de color amarillo, que luego se aísla, se recristaliza en acetato de etilo y se seca bajo vacío a 50°C. Este producto, que se descompone a 190°C, revela con el análisis una composición correspondiente a la fórmula  $Mg_3TiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ .

25.

El espectro de infrarrojos y rayos X de este

producto revela que es un compuesto bien definido, siendo éstos totalmente distintos de los correspondientes a los complejos  $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$  y  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

5. Las pruebas de polimerización de etileno llevadas a cabo utilizando, en calidad de componente catalítico el complejo antes descrito y, con fines comparativos, el complejo  $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$  se exponen en la Tabla (pruebas XIII y XIV).

#### EJEMPLO 10

10. Se instilan 0,22 cc de  $\text{TiCl}_4$  (2 m.moles) a 20 cc de una solución 0,5 M de  $\text{MgCl}_2$  en acetato de etilo (10 m.moles de  $\text{MgCl}_2$ ) calentada a 50°C. Se hace reaccionar a 50°C durante 2 horas, luego se evapora el disolvente bajo vacío y se seca el precipitado gris a 40°C.

15. El espectro de difracción de rayos X revela que este producto es una mezcla mecánica de  $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  y  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

#### EJEMPLO 11

20. Se repite el ejemplo 10 utilizando 0,11 cc de  $\text{TiCl}_4$  puro (1 m.mol). El precipitado resultante se somete, después de secado, al análisis de rayos X y revela ser una mezcla de  $\text{MgTiCl}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  y  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

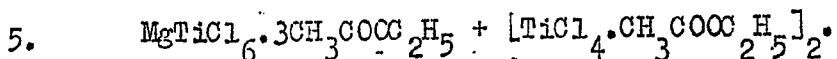
El contenido de titanio de esta mezcla es del 1,1%.

25. La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando el producto antes descrito en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XV).

#### EJEMPLO 12

Se repite el ejemplo 10, pero utilizando 4,4 cc de  $TiCl_4$  puro (40 m.moles).

El precipitado así obtenido se somete, después de secado, a análisis y resulta ser una mezcla de



La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando el producto antes descrito en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XVI).

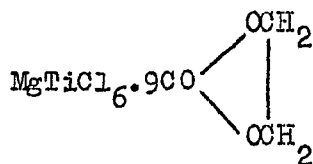
10. EJEMPLO 13

Se disuelven en 50 cc de carbonato de etileno anhidro, a 50°C, 2,6 g de  $MgCl_2$  (27,3 m.moles).

Se disuelven por separado 3 cc de  $TiCl_4$  (27,3 m.moles) en 100 cc de carbonato de etileno anhidro a 50°C.

15. Se reúnen las dos soluciones y se deja que reaccione durante 7 horas a 50°C. Se obtiene de este modo un precipitado amarillo en polvo. Este precipitado se aísla mediante filtración en caliente, y se seca a 50°C bajo vacío.

20. Se obtiene un polvo amarillo que, con el análisis, corresponde a la fórmula



25. La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XVII).

EJEMPLO 14

5. Se instilan 35 cc de piridina a 20 cc de una solución de 4,6 g del complejo  $MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$  (preparado según el ejemplo 9) en acetato de etilo. Al cabo de una reacción de 2 horas a 60°C se obtiene un precipitado amarillo, que se filtra y se seca mediante evaporación del disolvente. El sólido amarillo aislado exhibe, con el análisis, una composición correspondiente a la fórmula  $MgTiCl_6 \cdot 6C_5H_5N$ .

10. La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XVIII).

#### EJEMPLO 15.

15. Se suspenden 2 g de complejo  $MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$  (preparado como se ha descrito en el ejemplo 9) en 30 cc de  $POCl_3$ . Se hace reaccionar durante 4 horas a 60°C bajo agitación, luego se evapora hasta sequedad, aislándose así un polvo amarillo que, con el análisis, revela una composición correspondiente a la fórmula  $MgTiCl_6 \cdot 5POCl_3$ .

20. La polimerización de etileno efectuada utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (Prueba XIX).

#### EJEMPLO 16.

25. Se disuelve por separado, en atmósfera de nitrógeno, 3,15 g (17 m.moles) de  $Cl_3TiOCH_3$  y 1,62 g (17 m.moles) de  $MgCl_2$  anhidro en 40 cc de acetato de etilo anhidro y en 35 cc de acetato de etilo anhidro, respectivamente.

Se reúnen las dos soluciones y se calienta bajo agitación hasta 60°C durante 5 horas.

Se evapora el disolvente y se seca el producto resultante a 50°C bajo vacío. Se trata un polvo amarillo que, con el análisis, revela una composición correspondiente a la fórmula  $MgTiCl_5(OCH_3).2CH_3COOC_2H_5$ .

5. La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la tabla (prueba XX).

EJEMPLO 17

10. Se disuelven 3,41 g (12,4 m.moles) de  $Cl_3Ti-OOC-C_6H_5$  en 50 cc de acetato de etilo anhidro y se adiciona la solución resultante a 24,8 cc de una solución 0,5 M de  $MgCl_2$  anhidro en acetato de etilo (12,4 m.moles de  $MgCl_2$ ). Esta mezcla se hace reaccionar a 50°C durante 4 horas bajo agitación.

15. Después de la evaporación del disolvente y secado del producto resultante se obtiene un polvo verde que, con el análisis, revela la composición siguiente:  $MgTiCl_5(OOC-C_6H_5).2CH_3COOC_2H_5$ .

20. La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XXI).

EJEMPLO 18

25. Se disuelven 26 m.moles de  $Cl_3TiN(C_6H_5)_2$  en 150 cc de acetato de etilo anhidro y se adiciona la solución resultante a otra solución que contiene 26 m.moles de  $MgCl_2$  anhidro en 52 cc de acetato de etilo.

Se deja que reaccione durante 4 horas bajo agitación a la temperatura del ambiente, luego se evapora y se seca: de este modo se obtiene un polvo pardo que, con

el análisis, revela la composición siguiente:  $MgTiCl_5$   
 $[N(C_6H_5)_2] \cdot 3CH_3COOC_2H_5$ .

La polimerización de etileno efectuada utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (Prueba XXII).

5.

EJEMPLO 19

En atmósfera de nitrógeno y a una temperatura de 60°C, se disuelven 2,12 g de  $MgCl_2$  anhidro (22,4 m.moles) en 100 cc de acetato n-butílico anhidro desaireado.

10.

Se adicionan 7,6 cc de  $Ti(O-nC_4H_9)_4$  (22,4 m.moles), siempre a 60°C, a esta solución, y el conjunto se hace reaccionar durante 4 horas a 60°C bajo agitación.

Con la evaporación del disolvente bajo vacío a 60°C se aísla un producto pastoso incoloro, cuyo análisis revela una composición que corresponde a la fórmula  $MgTiCl_2(O-nC_4H_9)_4 \cdot 2CH_3COOC_4H_9$ .

15.

La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XXIII).

20.

EJEMPLO 20.

Se instilan 1,98 cc (18 m.moles) de  $TiCl_4$  a una solución de 3,3 g de  $MgBr_2$  (18 m.moles) en 200 cc de éster dietílico anhidro; se forma inmediatamente un precipitado rojo. Este precipitado se hace reaccionar en reflujo durante 4 horas; luego se evapora el disolvente y se obtiene un polvo pardo que, con el análisis, revela una composición correspondiente a la fórmula  $MgTiCl_4Br_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ .

25.

La prueba de polimerización de etileno efectua-

da utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XXIV).

EJEMPLO 21.

5. Se disuelven 1,7 g de  $MnCl_2$  anhidro (13,5 m.moles) en 100 cc de etanol anhidro.

Por separado se disuelven 2,08 g de  $TiCl_3$  (13,5 m.moles) en 100 cc de etanol anhidro.

Se reúnen las dos soluciones y se hace reaccionar a 25°C durante 4 horas y a 50°C durante 8 horas.

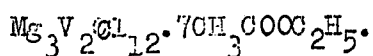
10. Se evapora hasta sequedad la solución resultante de color azul cielo, con lo que se obtiene un sólido gris que, con el análisis, revela una composición correspondiente a la fórmula  $MnTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$ .

15. La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XXV).

EJEMPLO 22.

20. Se disuelven 5,6 g de  $MgCl_2$  anhidro (59 m.moles) en atmósfera de nitrógeno, en 100 cc de acetato de etilo anhidro. De modo análogo se disuelven 6,17 g de  $VCl_3$  (39,2 m.moles) en 150 cc de acetato de etilo anhidro.

25. Se reúnen las dos soluciones y se hace reaccionar bajo agitación a 60°C durante 4 horas. Se evapora hasta sequedad la solución verde resultante, obteniéndose así un polvo pardo que, con el análisis, exhibe una composición correspondiente a la fórmula



La polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente cata-

lítico se expone en la Tabla (prueba XXVI).

EJEMPLO 23

Se disuelven 0,203 g de  $MgCl_2$  anhidro (2,14 m.moles) en 60 cc de tetrahidrofureano anhidro.

5. Se suspenden, por separado, 0,50 g de  $ZrCl_4$  (2,14 m.moles) en 100 cc de tetrahidrofureano anhidro.

Se adiciona la solución a la suspensión y se hace reaccionar el conjunto a 25°C durante 6 horas.

10. Se evapora hasta sequedad, obteniéndose así un sólido blanco que, con el análisis, revela una composición correspondiente a la fórmula  $MgZrCl_6 \cdot 4C_4H_8O$ .

La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XXVII).

15. EJEMPLO 24.

Se disuelven 0,87 g de  $CaCl_2$  anhidro (7,8 m.moles) en atmósfera de nitrógeno, en 50 cc de  $C_2H_5OH$  anhidro desaireado; de modo análogo se disuelve 1,2 g de  $TiCl_3$  (7,8 m.moles) en 100 cc de  $C_2H_5OH$  anhidro desaireado.

20. Se recogen las dos soluciones y se deja que reaccionen a 40°C durante 8 horas. Con la evaporación del disolvente bajo vacío a 40°C se aísla un sólido gris que, con el análisis, revela una composición correspondiente a la fórmula  $CaTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$ .

25. La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XXVIII).

EJEMPLO 25

Se disuelven 2,97 g de  $CaJ_2$  anhidro (10 m.mo-

les), en atmósfera de nitrógeno, en 100 cc de  $C_2H_5OH$  anhidro desaireado; de modo análogo se disuelve 1,58 g de  $TiCl_3HR$  (10 m.moles) en 60 cc de  $C_2H_5OH$  anhidro desaireado.

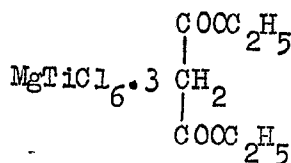
5. Se reúnen las dos soluciones y se hace reaccionar a  $40^{\circ}C$  durante 3 horas. Con la evaporación del disolvente bajo vacío a  $40^{\circ}C$ , se aísla un sólido violeta, cuyo análisis revela una composición correspondiente a la fórmula  $CaTiCl_3 \cdot 2,5C_2H_5OH$ .

10. La prueba de polimerización de etileno llevada a cabo con el empleo de este complejo en calidad de componente catalítico se expone en la Tabla (prueba XXIX).

EJEMPLO 26.

15. Se suspenden en 30 cc de dietil-malonato 2,67 g del complejo  $MgTiCl_6 \cdot 4 CH_3COOC_2H_5$  (preparado como en el ejemplo 9 con la única diferencia de que el secado se lleva a cabo a  $25^{\circ}C$  en lugar de a  $50^{\circ}C$ ). Se hace reaccionar el conjunto a  $60^{\circ}C$  bajo agitación durante 3 horas; luego se seca la suspensión mediante evaporación aislándose de este modo un polvo amarillo que con el análisis muestra la composición

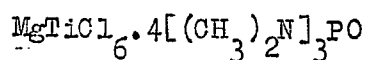
20.



25. En la Tabla (prueba XXX) se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando un complejo de este tipo en calidad de componente catalítico.

EJEMPLO 27

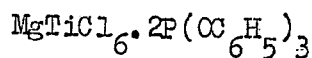
- Se adiciona 1,9 g del complejo  $MgTiCl_6 \cdot 4$   
 $CH_3COOC_2H_5$  (preparado como en el ejemplo 9 con la única  
diferencia de que el secado se lleva a cabo a 25°C en vez  
de a 50°C) y a continuación se instilan 20 cc de hexametil-  
5. -fosforamida. Se hace reaccionar el conjunto a 25°C bajo  
agitación durante 4 horas y luego se evapora hasta sequedad,  
aislándose de este modo un polvo amarillo que con el  
análisis muestra la composición.



10. En la Tabla (prueba XXXI) se expone la prueba de polimerización  
de etileno llevada a cabo utilizando un complejo de  
este tipo en calidad de componente catalítico.

EJEMPLO 28.

- Se disuelven en 30 cc de trifenilfosfito 3,6 g  
15. del complejo  $MgTiCl_6 \cdot 4CH_3COOC_2H_5$  (preparado como en el  
ejemplo 9 con la única diferencia de que el secado se lleva  
a cabo a 25°C en vez de a 50°C). Se hace reaccionar la  
solución bajo agitación a 25°C durante 4 horas y se evapora  
la masa reaccional hasta sequedad, aislándose de este  
20. modo un aceite de color naranja que con el análisis muestra  
la composición.



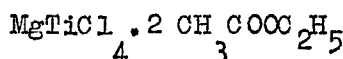
- En la Tabla (XXXII) se expone la prueba de polimerización  
de etileno llevada a cabo utilizando un complejo de este  
25. tipo en calidad de componente catalítico.

EJEMPLO 29.

Se disuelven 0,52 g (5,46 m.moles) de  $MgCl_2$  anhidro,  
bajo atmósfera de nitrógeno, en 11 cc de acetato de  
etilo anhidro y se adiciona esta solución a una suspensión

de 0,65 g (5,46 m.moles) de  $TiCl_2$  en 100 cc de acetato de etilo anhidro. Se hace reaccionar el conjunto bajo agitación a 60°C durante 6 horas. La suspensión resultante se evapora hasta sequedad, aislándose de este modo un polvo negro que con el análisis muestra la composición

5.



En la Tabla (prueba XXXIII) se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando un complejo de este tipo en calidad de componente catalítico.

10.

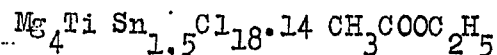
EJEMPLO 30.

Se disuelven por separado, bajo atmósfera de nitrógeno: 1,9 g (20 m.moles) de  $MgCl_2$  anhidro en 40 cc de acetato de etilo anhidro; 1,10 cc (10 m.moles) de  $TiCl_4$  en 20 cc de acetato de etilo anhidro; 1,15 cc (10 m.moles) de  $SnCl_4$  en 20 cc de acetato de etilo anhidro.

15.

Se reúnen las tres soluciones y se hacen reaccionar bajo agitación durante 4 horas. De la solución reaccionada, después de concentración y enfriamiento, precipita un producto amarillo cristalino que se aísla mediante filtración y se seca a 25°C bajo vacío. El producto, con el análisis, muestra la composición

20.



En la Tabla (prueba XXXIV) se expone la prueba de polimerización de etileno llevada a cabo utilizando un complejo de este tipo en calidad de componente catalítico.

25.

Polimerización de etileno en disolvente inerte.

En una autoclave de acero inoxidable y 3 litros de capacidad, equipada con agitador de ancla y calentada a la temperatura deseada se introduce en atmósfera

de nitrógeno una cantidad apropiada de uno de los complejos catalíticos preparado en los ejemplos y 1000 cc de n-heptano desulfurado anhidro y desaireado, junto con 2 cc de un compuesto de alquil-aluminio.

5. Se le adiciona hidrógeno y etileno, a presiones parciales preestablecidas, y se mantiene constante la presión total durante toda la polimerización por medio de una continua alimentación de etileno.

10. Después de un período apropiado de reacción se detiene la polimerización, se filtra y se seca el polímero obtenido.

15. La viscosidad inherente del polímero  $\eta_{in}$  se mide en tetrahidronaftaleno a 135°C, utilizando concentraciones de 0,25 g de polímero en 100 cc de disolvente; el rendimiento se expresa en gramos de polímero obtenido por gramo de Ti o V o Zr.

Los resultados de las diversas pruebas se exponen en la Tabla (pruebas I a XXXIV).

#### Polimerización de etileno en fase gaseosa

20. Se introducen en una autoclave de 2 litros de acero inoxidable, equipada con agitador de ancla, 200 g de polietileno seco totalmente pulverizado, una cantidad apropiada de uno de los complejos catalíticos preparados en los ejemplos 30 cc de n-heptano desulfurado, anhidro y desaireado y 2 m.moles de un trialquil-aluminio.
25. Después de la evaporación del disolvente mediante calentamiento a 95°C bajo vacío se alimenta en la autoclave 2 atmósferas de hidrógeno y etileno hasta una presión total de 19 atmósferas. Se mantiene constante la presión durante

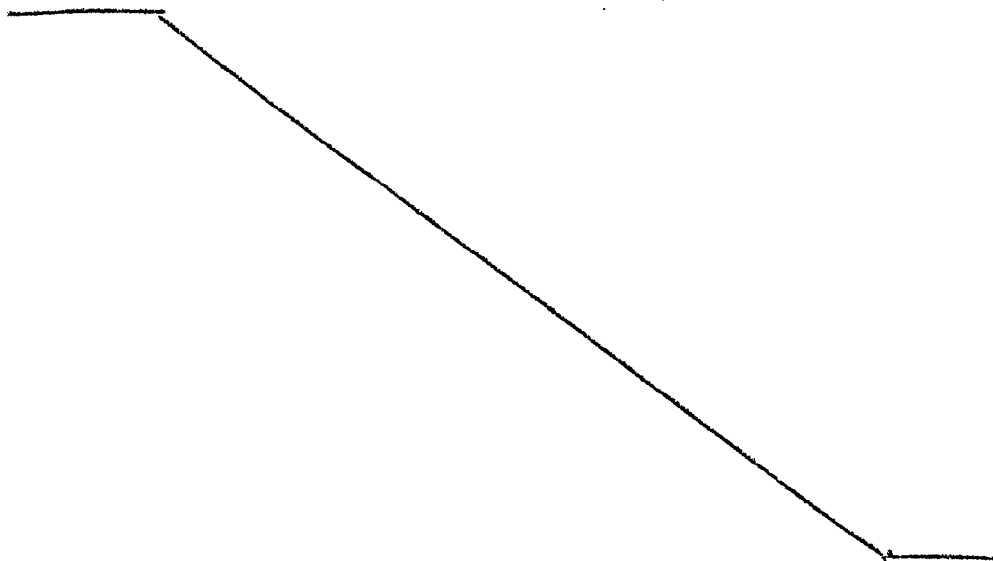
el tiempo que dura la reacción alimentando continuamente etileno. Después de un tiempo de reacción apropiado se detiene la polimerización y se aísla el polímero formado.

5. En la Tabla (prueba XXXV) se expone esta prueba de polimerización de etileno en fase gaseosa.

Polimerización de propileno

10. En una autoclave de acero inoxidable y de 2 litros, equipada con agitador de enca, calentada a 65°C y conteniendo hidrógeno para una presión parcial de 0,85 atmósferas, se introducen, bajo presión de argón seco, 100 mg del complejo catalítico preparado en el ejemplo 7 y 50 cc de n-heptano desulfurado anhidro y desaireado, junto con 2 cc de  $Al(i-C_4H_9)_3$ , así como 500 g de propileno anhidro. Se detiene la reacción al cabo de 5 horas, se descarga al propileno no polimerizado y se recoge el polímero de la autoclave, luego se seca y se pesa.
- 15.

Los resultados de esta prueba de polimerización se exponen en la Tabla (prueba XXXVI).



TABLA

Prueba	Complejo catalítico		mg.	%M <sup>1</sup>	Al al- quilo	Polimerización				Polímero		
	Tipo	Et- leno Atm.				H <sub>2</sub> Atm.	Temp. °C	Tiempo requerido h.	Pro- duc- to g.	η <sub>in</sub> dl/g	Rendimiento	
I	MgTiCl <sub>5</sub> ·2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 1)	10	24	Ti=11,5	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10	3	85	4	450	1,6	163000
II	TiCl <sub>3</sub> ·CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 1)	10	25	Ti=20,7	"	10	3	85	4	9	-	1745
III	Mezcla mecánica 1:1 (ejemplo 1)											
	TiCl <sub>3</sub> ·CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +MgCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		33	Ti=11,3	"	10	3	85	4	35	1,8	9370
IV	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> ·7CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 2)		18	Ti=8,1	"	9	4	85	4	290	1,6	199000
V	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> ·7CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 2)		20	Ti=8,1	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10	3	85	4	180	2,4	111000
VI	MgTiCl <sub>5</sub> ·6C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ejemplo 3)		12	Ti=10,0	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10,5	2,5	90	4	160	2,3	133000
VII	MgTiCl <sub>5</sub> ·10CH <sub>3</sub> OH (ejemplo 4)		35	Ti=8,2	"	10	3	85	4	290	2,6	101000
VIII	MgTiCl <sub>5</sub> ·5C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (ejemplo 5)		20	Ti=7,8	"	10	3	85	4	210	2,0	134000
IX	Mg <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> AlCl <sub>20</sub> ·12CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 6)		22	Ti=8,3	"	10	3	85	4	330	2,0	180000
X	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> ·6C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 7)		27	Ti=6,4	"	10	3	85	4	280	2,2	167000
XI	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> ·6C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 7)		48	Ti=6,4	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	10	3	85	4	310	2,7	101000
XII	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> ·7C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN (ejemplo 8)		49	Ti=7,7	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10	3	85	5	280	2,2	74200
XIII	MgTiCl <sub>6</sub> ·2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 9)		19	Ti=10,4	"	9	4	85	4	300	1,5	151500
XIV	ZrTiCl <sub>4</sub> ·CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·7/2 (ejemplo 9)		68	Ti=17,3	"	10	3	85	4	11	-	932
XV	MgTiCl <sub>6</sub> ·2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + MgCl <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 11)		105	Ti=1,1	"	10	3	90	4	450	1,9	388000
XVI	MgTiCl <sub>6</sub> ·3CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + ZrTiCl <sub>4</sub> ·CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·7/2 (ejemplo 12)		19	Ti=13,1	"	10	3	85	-4	310	2,1	125000

5.

10.

15.

20.

25.

TABLA

Prue- ba	Complejo catalítico				
	Tipo	mg.	%M'		
5.	I	MgTiCl <sub>5</sub> .2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 1)	24	Ti=11,5	A
	II	TiCl <sub>3</sub> .CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 1)	25	Ti=20,7	
	III	Mezcla mecanica 1:1 (ejemplo 1)			
10.		TiCl <sub>3</sub> .CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +MgCl <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33	Ti=11,3	
	IV	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> .7CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 2)	18	Ti= 8,1	
	V	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> .7CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 2)	20	Ti= 8,1	Al
	VI	MgTiCl <sub>5</sub> .6C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ejemplo 3)	12	Ti=10,0	Al
	VII	MgTiCl <sub>5</sub> .10CH <sub>3</sub> OH (ejemplo 4)	35	Ti= 8,2	
15.	VIII	MgTiCl <sub>5</sub> .5C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (ejemplo 5)	20	Ti= 7,8	
	IX	Mg <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> AlCl <sub>20</sub> .12CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 6)	22	Ti= 8,3	
	X	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> .6C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 7)	27	Ti= 6,4	
	XI	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> .6C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 7)	48	Ti= 6,4	Al
20.	XII	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> .7C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN (ejemplo 8)	49	Ti= 7,7	Al
	XIII	MgTiCl <sub>6</sub> .2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 9)	19	Ti=10,4	
	XIV	$\sqrt{\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}_2$ (ejemplo 9)	68	Ti=17,3	
	XV	MgTiCl <sub>6</sub> .2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + MgCl <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 11)	105	Ti= 1,1	
25.	XVI	MgTiCl <sub>6</sub> .3CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + $\sqrt{\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}_2$ (ejemplo 12)	19	Ti=13,1	

N°	Al al- quilo	Polimerización				Pólmero		
	2cc	Eti- leno Atm.	H <sub>2</sub> Atm.	Temp. °C	Tiem- po reque- rido h.	Pro- duc- to g.	η <sub>in</sub> dl/g	Rendimiento
11,5	Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	10	3	85	4	450	1,6	163000
20,7	"	10	3	85	4	9	-	1745
11,3	"	10	3	85	4	35	1,8	9370
8,1	"	9	4	85	4	290	1,6	199000
8,1	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10	3	85	4	180	2,4	111000
10,0	Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	10,5	2,5	90	4	160	2,3	133000
8,2	"	10	3	85	4	290	2,6	101000
7,8	"	10	3	85	4	210	2,0	134000
8,3	"	10	3	85	4	330	2,0	180000
6,4	"	10	3	85	4	280	2,2	167000
6,4	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	10	3	85	4	310	2,7	101000
7,7	Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	10	3	85	5	280	2,2	74200
10,4	"	9	4	85	4	300	1,5	151500
17,3	"	10	3	85	4	11	-	932
1,1	"	10	3	90	4	450	1,9	388000
13,1	"	10	3	85	4	310	2,1	125000

TABLA

Prueba	Complejo catalítico		Al al- quilo	Polimerización					Polímero	
	Tipo	mg.		%Ht	H <sub>2</sub> atm.	Temp. °C	Tiempo requerido h.	Pro- duc- to g.	η <sub>in</sub> dl/g	Rendimiento
5.	XVII	MgTiCl <sub>6</sub> ·900 $\begin{matrix} \diagup \text{OCH}_2 \\ \diagdown \text{OCH}_2 \end{matrix}$ (ejemplo 13)	53	Ti= 4,4	3	85	4	240	2,3	103000
	XVIII	MgTiCl <sub>6</sub> ·60 <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (ejemplo 14)	25	Ti= 6,2	3	85	5	130	2,2	84000
	XIX	MgTiCl <sub>6</sub> ·5POCl <sub>3</sub> (ejemplo 15)	36	Ti= 4,2	3	85	4	450	2,1	298000
	XX	MgTiCl <sub>5</sub> (OCH <sub>3</sub> )·2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 16)	20	Ti=10,3	3	90	4	190	1,9	92000
	XXI	MgTiCl <sub>5</sub> (OOC-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )·2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 17)	28	Ti= 8,8	3	90	4	240	1,8	97500
10.	XXII	MgTiCl <sub>5</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·3CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 18)	30	Ti= 5,8	3	90	4	250	2,4	144000
	XXIII	MgTiCl <sub>2</sub> (O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> ·2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 19)	81	Ti= 7,1	3	90	8	210	3,7	36500
	XXIV	MgTiCl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (ejemplo 20)	37	Ti= 8,7	3	85	4	780	1,8	241000
	XXV	MgTiCl <sub>5</sub> ·4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ejemplo 21)	68	Ti=10,1	3	85	7	340	2,4	49500
	XXVI	Mg <sub>3</sub> V <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> ·7CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ejemplo 22)	45	V = 8,2	3	85	4	105	2,8	28500
20.	XXVII	MgZrCl <sub>6</sub> ·4C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (ejemplo 23)	85	Zr=14,3	3	85	4	80	5,6	6550
	XXVIII	CaTiCl <sub>5</sub> ·4C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ejemplo 24)	946	Ti=10,2	3	85	5	100	2,0	10500
	XXIX	CaTiCl <sub>3</sub> J <sub>2</sub> ·5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ejemplo 25)	48	Ti= 7,3	3	90	4	80	-	23300

TABLA

Prue- ba	Complejo catalítico			Al qui.	
	Tipo	mg.	SM	2c	
5.	XVII	$MgTiCl_6 \cdot 9CO \begin{matrix} / OCH_2 \\ \backslash OCH_2 \end{matrix}$ (ejemplo 13)	53	Ti= 4,4	Al(60
	XVIII	$MgTiCl_6 \cdot 6C_5H_5N$ (ejemplo 14)	25	Ti= 6,2	"
	XIX	$MgTiCl_6 \cdot 5POCl_3$ (ejemplo 15)	36	Ti= 4,2	"
10.	XX	$MgTiCl_5(OCH_3) \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ (ej. 16)	20	Ti=10,3	"
	XXI	$MgTiCl_5(OOC-C_6H_5) \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ (ej. 17)	28	Ti= 8,8	"
	XXII	$MgTiCl_5 \sqrt{N(C_6H_5)_2} \cdot 3CH_3COOC_2H_5$ (ej. 18)	30	Ti= 5,8	"
	XXIII	$MgTiCl_2(O-C_4H_9)_4 \cdot 2CH_3COOC_4H_9$ (ej. 19)	81	Ti= 7,1	"
15.	XXIV	$MgTiCl_4Br_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (ejemplo 20)	37	Ti= 8,7	"
	XXV	$MnTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$ (ejemplo 21)	68	Ti=10,1	"
	XXVI	$Mg_3V_2Cl_{12} \cdot 7CH_3COOC_2H_5$ (ejemplo 22)	45	V = 8,2	"
20.	XXVII	$MgZrCl_6 \cdot 4C_4H_8O$ (ejemplo 23)	85	Zr=14,3	"
	XXVIII	$CaTiCl_5 \cdot 4C_2H_5OH$ (ejemplo 24)	94,6	Ti=10,2	"
	XXIX	$CaTiCl_3J_2 \cdot 5C_2H_5OH$ (ejemplo 25)	48	Ti= 7,3	"

N°	Al al- quilo	Polimerización				Polímero		
	2cc	Eti- leno Atm.	H <sub>2</sub> atm.	Temp. °C	Tiem- po reque- rido h.	Pro- duc- to g.	η <sub>in</sub> dl/g	Rendimiento
4,4	Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	10	3	85	4	240	2,3	103000
6,2	"	10	3	85	5	130	2,2	84000
4,2	"	10	3	85	4	450	2,1	298000
10,3	"	10	3	90	4	190	1,9	92000
8,8	"	10	3	90	4	240	1,8	97500
5,8	"	10	3	90	4	250	2,4	144000
7,1	"	10	3	90	8	210	3,7	36500
8,7	"	10	3	85	4	780	1,8	241000
10,1	"	10	3	85	7	340	2,4	49500
8,2	"	10	3	85	4	105	2,8	28500
14,3	"	10	3	85	4	80	5,6	6550
10,2	"	10	3	85	5	100	2,0	10500
7,3	"	10	3	90	4	80	-	23300

TABLA

Prueba	Complejo catalítico		Al al- quilo	Polimerización				Polímero				
	Tipo	mg.		%M	Etieno Atm.	H <sub>2</sub> Atm.	Temp. °C	Tiempo requerido h.	Pro- duc- to, g.	$\eta_{in}$ dl/g	Rendimiento	
5.	XXX	MgTiCl <sub>6</sub> ·3CH <sub>2</sub> (COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (ej. 26)	48	Ti=6,51	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10	3	90	4	181	2,20	58000
	XXXI	MgTiCl <sub>6</sub> ·4[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PO (ej. 27)	52	Ti=4,40	"	10	3	100	4	45	2,65	63000
	XXXII	MgTiCl <sub>6</sub> ·2P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (ej. 28)	117	Ti=5,50	"	10	3	100	4	300	1,78	48500
10.	XXXIII	MgTiCl <sub>4</sub> ·2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 29)	17,7	Ti=11,10	"	10	3	90	4	315	1,42	162000
	XXXIV	Mg <sub>4</sub> TiSn <sub>1,5</sub> Cl <sub>18</sub> ·14CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 30)	17	Ti=1,90	"	10	3	90	4	130	2,28	405000
15.	XXXV	MgTiCl <sub>6</sub> ·2CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 9)	24	Ti=10,40	0,6 cc Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	17	2	95	3	430	1,70	172000
20.	Polimerización de propileno											
25.	XXXVI	Mg <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Cl <sub>12</sub> ·6·6C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (ej. 7)	100	Ti=6,4	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	500g	0,8f	65	5	325	0,7	50800

TABLA

Prue- ba	Complejo catalítico			Al al- quilo	
	Tipo	mg.	%M'	2cc	
5.	XXX	$MgTiCl_6 \cdot 3CH_2(COOC_2H_5)_2$ (ej. 26)	48	Ti=6,51	$Al(C_2H_5)_3$
	XXXI	$MgTiCl_6 \cdot 4[(CH_3)_2N]_3PO$ (ej. 27)	52	Ti=4,40	"
	XXXII	$MgTiCl_6 \cdot 2P(OC_6H_5)_3$ (ej. 28)	117	Ti=5,60	"
10.	XXXIII	$MgTiCl_4 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ (ej. 29)	17,7	Ti=11,10	"
	XXXIV	$Mg_4TiSn_{1.5}Cl_{18} \cdot 14CH_3COOC_2H_5$ (ej. 30)	17	Ti=1,90	"
	XXXV	$MgTiCl_6 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ (ej. 9)	24	Ti=10,40	0,6 cc $Al(C_2H_5)_3$
15.	Poli- meri- zación en fa- se ga- seosa				
20.				Polimerización	de propile pi le no
25.	XXXVI	$Mg_3Ti_2Cl_6 \cdot 6C_6H_5COOC_2H_5$ (ej. 7)	100	Ti=6,4	$Al(C_2H_5)_3$ 5

Al al- quilo	Polimerización				Polímero		
	Eti- leno Atm.	H <sub>2</sub> Atm.	Temp. °C	Tiem- po reque- rido h.	Pro- duc- to g.	$\eta_{in}$ dl/g	Rendimiento
Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	10	3	90	4	181	2,20	58000
"	10	3	100	4	45	2,65	63000
"	10	3	100	4	300	1,78	48500
"	10	3	90	4	315	1,42	162000
"	10	3	90	4	130	2,28	405000
0.6 cc Al(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub>	17	2	95	3	430	1,70	172000
de propileno							
	pro- pi- le- no						
Al(C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	500g	0,85	65	5	325	0,7	50800

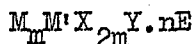
NOTA

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de solicitud de patente italiana nº 21815 A/75 del 28 de marzo de 1975.

5.

1. Procedimiento para preparar componentes de catalizadores útiles para polimerizar olefinas, especialmente aptos para la polimerización de etileno ó alfa-olefinas ó mezclas de etileno con alfa-olefinas y/o con diolefinas ó multiolefinas, cuyos componentes catalíticos presentan la fórmula general

10.



en la que

M = Mg, Mn y/o Ca;

15.

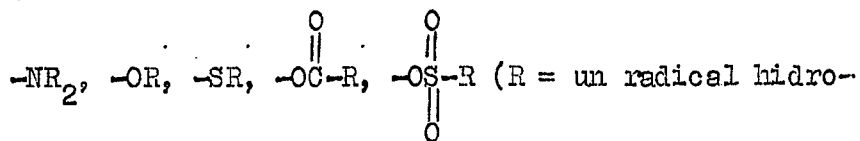
m = un número variable comprendido entre 0,5 y 2

M' = Ti, V y/o Zr;

X = Cl, Br o J;

Y = uno o más átomos o grupos, iguales o diferentes, elegidos entre átomos de halógeno, átomos de halógeno y contemporáneamente de oxígeno,

20.



25.

carbúrico, en particular alquilo, arilo, cicloalquilo o aralquilo), anión de acetilacetato, anión de acetilacetato y contemporáneamente átomos de oxígeno; estando presentes estos grupos o átomos en una cantidad tal que satisfaga la valencia de M';

n = un número variable comprendido entre 0,5 m y 20 m;

E = un compuesto donador de electrones elegido entre:

- a) ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos,  
b) alcoholes; c) ésteres; d) aminas; e) ésteres de ácido carbónico; f) nitrilos; g) fosforamidas, ésteres de ácido fosfórico y fosforoso y oxiclóruo de fósforo caracterizado porque se hace reaccionar un haluro  $MX_2$ , a una temperatura comprendida entre la temperatura del ambiente y  $150^{\circ}C$ , con un compuesto  $M'Y$  en el disolvente donador de electrones  $E$  seleccionado, y se aísla el complejo obtenido mediante cristalización a partir de dicho disolvente o mediante evaporación de dicho disolvente o mediante precipitación con un disolvente en donde son insolubles los complejos.
- 5.
- 10.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante de su realización, la mencionada reacción del haluro  $MX_2$ , con el compuesto  $M'Y$  se lleva a cabo en otro disolvente donador de electrones  $E'$  apropiado, en donde son solubles ambos reactivos/<sup>y</sup> el complejo formado  $M_m M'X_{2m} Y_n E'$ , aislado ó en solución en el citado disolvente  $E'$ , se trata con un exceso del disolvente donador de electrones  $E$  elegido.

15.

20.

3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en su realización, la reacción entre el haluro  $MX_2$  y el compuesto  $M'Y$  se lleva a cabo en una relación molar  $MX_2/M'Y$  igual al valor de  $m$  en el complejo que ha de prepararse, y opcionalmente, en una relación molar  $MX_2/M'Y$  superior a 2, o inferior a 0,5.

25.

4. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque eventualmente en su realización en el sustituyente  $M'$  del componente catalítico

se reemplaza una porción de Ti, V y/o Zr por metales elegidos entre Zn, Al, Sn y metales de transición en cantidad tal que la relación atómica entre estos metales y Ti, V y/o Zr esté comprendida entre 0,1:1 y 2:1.

5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización, preferentemente se forman componentes catalíticos según la fórmula general constituidos por complejos de  $Mg_3 Ti Cl_5$  con las siguientes agrupaciones moleculares  $2CH_3COOC_2H_5$ ,  $6C_2H_5OH$ ,  $10CH_3OH$ , 5 tetrahidrofurano,  $(OCH_3)_2$ ,  $2CH_3COOC_2H_5$ ,  $(OOC-C_6H_5)_2$ ,  $2CH_3COOC_2H_5$  y  $[N(C_6H_5)_2]_2$ ,  $3CH_3COOC_2H_5$ .
10. 6. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización también preferentemente se forman componentes catalíticos según la fórmula general constituidos por complejos de  $Mg_3 Ti_2 Cl_{12}$  con las siguientes agrupaciones moleculares:  $7CH_3COOC_2H_5$ ,  $7C_6H_5CN$  y  $6C_6H_5COOC_2H_5$ .
15. 7. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se forman, así mismo preferentemente, componentes catalíticos según la fórmula general, constituidos por complejos de  $Mg Ti Cl_6$  con las siguientes agrupaciones moleculares:  $2CH_3COOC_2H_5$ ,  $9CO \begin{matrix} OCH_2 \\ \diagdown \\ OCH_2 \end{matrix}$ ,  $6C_5H_5N$ ,  $5POCl_3$ ,  $3CH_2(COOC_2H_5)_2$ ,  $4[(CH_3)_2N]_3PO$  y  $2P(OC_6H_5)_3$ .
20. 8. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización también se forman preferentemente componentes catalíticos según la fórmula general, constituidos por complejos de 2, 7, 12 y 14, moléculas de acetato de etilo con respectiva y correla-
- 25.

tivamente  $MgTiCl_4$ ,  $Mg_3V_2C_{12}$ ,  $Mg_4Ti_3AlCl_{20}$  y  $Mg_4TiSn_{1,5}Cl_8$ .

5. 9. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se forman así mismo preferentemente componentes catalíticos según la fórmula general, constituidos por complejos de 4 ó 5 moléculas de etanol con  $MnTiCl_5$ ,  $CaTiCl_5$ , ó  $CaTiCl_3I_2$ .

10. 10. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización también preferentemente se forman componentes catalíticos según la fórmula general, constituidos por complejos de las fórmulas  $MgTiCl_2(O-C_4H_9)_4 \cdot 2CH_3COOC_4H_9$ ,  $MgTiCl_4Br_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$  y  $MgZrCl_6 \cdot 4$ tetrahidrofurano.

11. Procedimiento para preparar componentes de catalizadores útiles para polimerizar olefinas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 Marzo 1976

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado por JOSE F. NIETO