

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	448189	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	24-5-1976		

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.141
DOW CASE No.:
17.712-F

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		581.294	27-5-75		EE.UU.

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

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR UNA ALFA-OLEFINA"

71	SOLICITANTE (S)
	THE DOW CHEMICAL COMPANY
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	2030 Abbott Road, Midland, Michigan, Estados Unidos de América
72	INVENTOR (ES)
	Kirby Lowery, Jr., George Willie Knight y James Aubrey May, Jr.
73	TITULAR (ES)
74	REPRESENTANTE
	DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

P.-63.141

1 La presente invención proporciona un catalizador
de polimerización que es suficientemente activo, incluso a
temperaturas de polimerización en solución por encima de
140°C, para producir tan grandes cantidades de polímero por
5 unidad de catalizador que ya no es necesario eliminar resi-
duos de catalizador para obtener un polímero de la pureza
deseada.

La presente invención, en un aspecto, es el pro-
ducto catalítico de reacción de (A) un compuesto de un me-
10 tal de transición (MT), (B) (1) un compuesto de organomagne-
sio, o (2) un complejo de un compuesto de organomagnesio y
un compuesto organometálico en cantidad suficiente para so-
lubilizar el compuesto de organomagnesio en hidrocarburo,
y (C) un haluro no metálico correspondiente a la fórmula
15 R'X, donde X es halógeno, caracterizado porque R' es hidró-
geno o un grupo orgánico al menos tan activo como el sec-bu-
tilo, la proporción atómica de Mg:MT está comprendida entre
20:1 y 2000:1, la proporción atómica de X:MT está compendi-
da entre 40:1 y 2000:1, y la proporción atómica de Mg:X es-
20 tá comprendida entre aproximadamente 0,1:1 y 1:1.

En un segundo aspecto, la invención proporciona
un procedimiento para polimerizar una α -olefina bajo con-
diciones características de la polimerización Ziegler, don-
de el producto de reacción antes mencionado se emplea pre-
25 feriblemente como único catalizador.

En vista de la actividad reducida de los cataliza-
dores Ziegler usuales, a temperaturas de polimerización por
encima de 140°C, es desde luego sorprendente que el produc-
to catalítico de reacción de la presente invención sea un
30 catalizador de gran eficacia, capaz de producir más de un

1 millón de partes en peso de polímero de olefina por parte
en peso de metal de transición, a temperaturas de polimeri-
zación mayores que 150°C, p.ej. de 185 a 220°C y superiores.
Por tanto, los polímeros de olefina producidos según el pro-
5 cedimiento anterior contienen generalmente menores cantida-
des de residuos de catalizador que los polímeros producidos
en presencia de catalizadores usuales, incluso después de
someter tales polímeros a tratamientos de eliminación de ca-
talizador. Además, estos productos catalíticos de reacción
10 permiten mayor grado de control de la polimerización, para
poder hacer un producto más uniforme. Adicionalmente, los
polímeros producidos en la práctica de la presente invención
tienen a menudo unas distribuciones de peso molecular muy
estrechas, y por tanto son muy útiles en aplicaciones de mol-
15 deo tales como moldeo por inyección, aplicaciones de pelí-
cula y moldeo rotacional.

La presente invención se lleva más ventajosamente
a la práctica en un procedimiento de polimerización en el
que se polimeriza una α -olefina, generalmente en presencia
20 de hidrógeno como agente de control del peso molecular, en
una zona de polimerización que contiene un diluyente inerte
y el producto de reacción antes descrito. El procedimiento
de polimerización se efectúa de la manera más beneficiosa
bajo atmósfera inerte y a temperatura y presión relativa-
25 mente bajas, aunque se pueden emplear presiones muy altas.

Las olefinas que se polimerizan o copolimerizan
adecuadamente en la práctica de la invención son generalmen-
te las α -monoolefinas alifáticas que tienen de 2 a 18 áto-
mos de carbono, tales como, por ejemplo, etileno, propileno,
30 buteno-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1, hexeno-1, octeno-1,

1 dodeceno-1 y octadeceno-1. Las α -olefinas se pueden copo-
limerizar con otras α -olefinas, y/o con pequeñas cantida-
des, es decir, hasta 10 por ciento en peso, basado en el po-
límero, de otros monómeros etilénicamente insaturados tales
5 como butadieno, isopreno, pentadieno-1,3, estireno, α -me-
tilestireno y monómeros similares etilénicamente insatura-
dos que no destruyan a los catalizadores Ziegler usuales.
Los mayores beneficios se consiguen en la polimerización
de α -monoolefinas alifáticas, particularmente etileno y
10 mezclas de etileno y hasta 10, especialmente de 0,1 a 5,
por ciento en peso de propileno, buteno-1 ó una α -olefina
superior similar, basado en el monómero total.

Ventajosamente, la nueva composición de cataliza-
dor de la presente invención es el producto de reacción de
15 (A) un compuesto de un metal de transición (denominado en
lo sucesivo "MT") de los grupos 4b, 5b, 6b, 7b y 8 de la ta-
bla periódica de los elementos de Mendeleev, según se mues-
tra en el Handbook of Chemistry and Physics (Manual de quí-
mica y física) de The Chemical Rubber Company, 48ª edición,
20 y (B) un producto de reacción intermedio de (a) un compues-
to de organomagnesio soluble en hidrocarburo o un complejo,
soluble en hidrocarburo, de un compuesto de organomagnesio
y un compuesto organometálico que tiene la fórmula MR_y , don-
de M es un metal de los grupos 2b, 3a incluyendo boro, la,
25 4a incluyendo silicio; R es un radical hidrocarburo monovalen-
te, es decir, hidrocarbilo tal como alcoholo, cicloalcoholo,
alquenilo, arilo, arilalcoholo y alcoholilarilo, u otro radi-
cal orgánico monovalente tal como, por ejemplo, alcoxi, ari-
loxi y alcoxialcoholo; e y es un número correspondiente a
30 la valencia de M, y (b) un haluro no metálico activo corres-

1 pondiente a la fórmula $R'X$, donde R' es hidrógeno o hidro-
carbilo tal como, por ejemplo, alcoholo y arilo, y que son
al menos tan activos como el sec-butilo, y X es halógeno,
preferiblemente cloruro, bromuro y yoduro. Los restos orgá-
5 nicos de los componentes del catalizador antes mencionados,
p.ej. R y R' , son adecuadamente cualquier otro radical orgá-
nico, con tal de que no contenga grupos funcionales que en-
venenen a los catalizadores Ziegler usuales. Preferiblemen-
te tales restos orgánicos no contienen hidrógeno activo, es
10 decir, aquellos suficientemente activos para reaccionar con
el reactivo de Zerewitinoff. La composición de catalizador
tiene preferiblemente una proporción atómica de $Mg:MT$ com-
prendida entre 30:1 y 200:1, más preferiblemente entre 30:1
y 60:1; una proporción atómica de $Mg:X$ comprendida entre 0,2:
15 1 y 0,7:1, más preferiblemente entre 0,4:1 y 0,6:1; y una
proporción atómica de $X:MT$ comprendida entre 50:1 y 400:1,
más preferiblemente entre 60:1 y 120:1.

De los compuestos de metal de transición adecuados,
los de titanio, vanadio y circonio se emplean más ventajosa-
20 mente, siendo los de titanio los más ventajosos. Son compues-
tos beneficiosos los haluros, oxihaluros, alcoholatos, ami-
das, acetilacetatos, alcoholos, arilos, alquénilos y alca-
dienilos. Los alcoholatos de titanio, llamados titanatos,
son los más beneficiosos.

25 De los titanatos, los preferidos son los alcóxidos
o arilóxidos, especialmente los alcóxidos que tienen de 1 a
12 átomos de carbono, o un fenóxido, de titanio trivalente
o tetravalente. Tales titanatos se derivan preferiblemente
de haluros de titanio trivalente o tetravalente, incluyendo
30 haluros de alcohol titanio, donde uno o más átomos de haló-

1 geno están reemplazados por un grupo alcoxi o ariloxi. Ejem-
plos de titanatos preferidos incluyen el tetrabutoxitita-
nio, tetra(isopropoxi)titanio, bromuro de dietoxititanio,
5 dicloruro de dibutoxititanio, n-butiltriisopropoxititanio,
cloruro de etil-dibutoxititanio, tricloruro de monoetoxiti-
tanio y tetrafenoxititanio. De los titanatos preferidos se
prefieren más los tetravalentes en los que todos los átomos
de halógeno están reemplazados por alcóxido, siendo espe-
cialmente preferidos el tetra(isopropoxi)titanio y tetra-
10 butoxititanio.

Son ejemplos de otros compuestos de metal de tran-
sición que se emplean ventajosamente el tetracloruro de ti-
tanio, tricloruro de titanio, tricloruro de vanadio, tetra-
cloruro de vanadio, oxiclорuro de vanadio, tetracloruro de
15 circonio, dicloruro de titanoceno, tetraalcoholatos de cir-
conio tales como tetrabutoxicirconio, y acetilacetonato de
vanadio.

El complejo de organomagnesio preferido es un com-
plejo soluble en hidrocarburo ilustrado por la fórmula
20 $MgR_2 \cdot xMR_y$, donde R es hidrocarbilo, E es aluminio, cinc o
mezclas de ellos, y x es 0,001 a 10, especialmente de 0,15
a 2,5, e y indica el número de grupos hidrocarbilo que co-
rresponde a la valencia de E. Este complejo se prepara ha-
ciendo reaccionar magnesio en partículas, tal como virutas
25 de magnesio o partículas de magnesio, con aproximadamente
una cantidad estequiométrica de haluro de hidrocarburo,
ilustrado como RX. El MgR_2 insoluble en hidrocarburo resul-
tante se solubiliza luego añadiendo el compuesto organometá-
lico tal como AlR_3 , o mezclas de él con ZnR_2 . Cuando se em-
30 plea una mezcla de AlR_3 y ZnR_2 para solubilizar MgR_2 , la

1 proporción atómica de Zn a Al es de 3000:1 a 0,01:1, pre-
feriblemente de 350:1 a 1:1. La cantidad de compuesto orga-
nometálico que se añade al MgR_2 para formar el complejo de
5 organomagnesio debe ser suficiente para solubilizar una can-
tidad importante de MgR_2 , p.ej. al menos 5 por ciento en pe-
so de MgR_2 se solubiliza. Se prefiere solubilizar al menos
50 por ciento en peso del MgR_2 , y se prefiere especialmente
solubilizar todo el MgR_2 . Para obtener una eficacia del ca-
talizador máxima a temperaturas de polimerización por enci-
10 ma de 180°C, es deseable minimizar la cantidad de aluminio
en el complejo, así como en el catalizador total. En los sis-
temas de catalizador que emplean aluminio es deseable que
la proporción atómica Al:MT sea menos que 120:1, preferible-
mente menos que 40:1. Por tanto, para tales catalizadores
15 es deseable tener una proporción atómica Mg:Al mayor que
0,3:1, preferiblemente de 0,5:1 a 10:1. En complejos adecua-
dos, los compuestos organometálicos (distintos de AlR_3 ,
 ZnR_2 o mezclas de ellos) que también solubilizan al compues-
to de organomagnesio en hidrocarburo se emplean en cantida-
20 des beneficiosas, usualmente una cantidad suficiente para
producir una proporción atómica de 0,01:1 a 10:1 de metal
del compuesto organometálico a magnesio. Ejemplos de tales
otros compuestos organometálicos incluyen los trialcohilos
de boro tales como boro-trietilo, alcohil-silanos tales co-
25 mo dimetilsilano y tetraetilsilano.

Como alternativa a los complejos solubles en hidro-
carburos antes mencionados, también es ventajoso emplear com-
puestos de organomagnesio como el componente de organomagne-
sio. Tales compuestos, aunque usualmente insolubles en hidro-
30 carburo, se emplean adecuadamente. Estos compuestos se pue-

1 den hacer solubles en hidrocarburos de maneras conocidas en
la técnica. Los compuestos de organomagnesio solubilizados
en hidrocarburo, que no contienen venenos para el cataliza-
dor, son los más deseables si se ha de usar un compuesto de
5 organomagnesio como componente de organomagnesio.

Preferiblemente, el compuesto de organomagnesio
es dihidrocarbilmagnesio, tal como los dialcoholes de magne-
sio y los diarilos de magnesio. Ejemplos de dialcoholes de
magnesio adecuados incluyen el dibutilmagnesio, dipropilmag-
nesio, dietilmagnesio, dihexilmagnesio, propilbutilmagnesio,
10 y otros en los que el alcohol tiene de 1 a 20 átomos de car-
bono. Ejemplos de diarilos de magnesio adecuados incluyen
el difenilmagnesio, dibencilmagnesio y ditolilmagnesio, pre-
firiéndose especialmente los dialcoholmagnesios tales como
dibutilmagnesio. Compuestos de organomagnesio adecuados in-
15 cluyen los alcóxidos y arilóxidos de alcohol y aril magne-
sio, y haluros de aril y alcohol magnesio, siendo más desea-
bles los compuestos de organomagnesio exentos de halógeno.

En los casos en que el componente de organomagne-
sio no contiene aluminio, es a veces deseable incluir en el
20 catalizador total un compuesto de aluminio tal como un com-
puesto de alcohol aluminio, p.ej. un trialcohol aluminio, un
haluro de alcohol aluminio o un haluro de aluminio, de mane-
ra que se disponga de un trialcohol aluminio o haluro de dial-
cohol aluminio muy activo, en pequeñas proporciones, como se
25 ha indicado antes.

Los haluros no metálicos activos de la fórmula an-
tes expuesta incluyen los haluros de hidrógeno y haluros orgá-
nicos activos tales como haluros de t-alcoholo, haluros de
30 alilo, haluros de bencilo y otros haluros de hidrocarbilo ac

1 tivos donde el hidrocarbilo es un radical hidrocarburo mo-
novalente. Por haluro orgánico activo se quiere decir un
haluro de hidrocarbilo que contiene un halógeno lábil al
5 menos tan activo, es decir, que pasa fácilmente a otro com-
puesto, como el halógeno del cloruro de sec-butilo, preferi-
blemente tan activo como el cloruro de t-butilo. Además de
los monohaluros orgánicos, se entiende que también se em-
plean adecuadamente los dihaluros, trihaluros y otros poli-
10 haluros orgánicos que sean activos, según se ha definido an-
tes.

 Ejemplos de haluros activos preferidos incluyen
el cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloruro de
t-butilo, bromuro de t-amilo, cloruro de alilo, cloruro de
bencilo, cloruro de crotilo, cloruro de metilvinil-carbini-
15 lo, bromuro de α -feniletilo y cloruro de difenilmetilo.
Los más preferidos son el cloruro de hidrógeno, cloruro de
t-butilo, cloruro de alilo y cloruro de bencilo.

 El componente de organomagnesio se hace reaccionar
preferiblemente en hidrocarburo con el haluro no metálico
20 activo, añadiendo con agitación el haluro al hidrocarburo
que contiene el componente de organomagnesio. Alternativa-
mente, este producto de reacción intermedio deseado se pue-
de formar añadiendo con agitación el componente de organo-
magnesio al haluro activo, o añadiendo simultáneamente y
25 mezclando el haluro y el componente de organomagnesio, du-
rante un periodo de tiempo. La reacción entre el componente
de organomagnesio y el haluro activo causa la formación de
un material insoluble finamente dividido. Este producto de
reacción intermedio contiene ahora porciones insolubles en
30 hidrocarburo, así como porciones solubles. La cantidad de

1 haluro añadido al componente de organomagnesio es suficiente
para proporcionar una proporción atómica de Mg:X según se
ha expuesto antes. Sin embargo, en los casos en que hay alu-
minio presente, o se ha de emplear subsiguientemente en la
5 preparación del producto catalítico de reacción, la canti-
dad de haluro no debe estar en tales cantidades que produz-
can cantidades significativas de dihaluro de monoalcohol alu-
minio o agentes desactivadores del catalizador similares.

El producto de reacción intermedio antes mencio-
10 nado se mezcla luego ventajosamente con una cantidad del
compuesto de metal de transición, preferiblemente añadien-
do el compuesto de metal de transición al producto de reac-
ción intermedio, suficiente para proporcionar un producto
catalítico de reacción que tenga una proporción atómica de
15 X:MT y Mg/MT según se ha indicado antes.

Aunque el producto catalítico de reacción prepa-
rado de la manera anterior se prefiere especialmente en la
práctica de la presente invención, se puede preparar un pro-
ducto catalítico de reacción beneficioso mezclando el halu-
20 ro no metálico activo con el compuesto de metal de transi-
ción para formar un producto de reacción intermedio de ellos,
y haciendo reaccionar subsiguientemente este producto inter-
medio con el complejo de organomagnesio. También se pueden
preparar productos catalíticos de reacción adecuados, pero
25 menos preferidos, mezclando primero el complejo de organo-
magnesio con el compuesto de metal de transición, y añadien-
do luego el haluro no metálico activo, o añadiendo y mezclan-
do los tres componentes simultáneamente.

En la preparación de los productos catalíticos de
30 reacción anteriores se prefiere efectuar tal preparación en

1 presencia de un diluyente inerte. Las concentraciones de
componentes del catalizador son preferiblemente tales que
cuando se combinan el haluro no metálico activo y el comple
jo de magnesio la suspensión resultante es de 0,005 a 0,1 mo
5 lar (moles/litro) respecto al magnesio. A título de ejemplo
de diluyentes orgánicos inertes adecuados se pueden mencio
nar, en estado licuado, el etano, propano, isobutano, n-bu
tano, n-hexano, los diversos hexanos isómeros, isooctano,
mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 8 a 9 átomos
10 de carbono, ciclohexano, metilciclopentano, dimetilciclohe
xano, dodecano, disolventes industriales compuestos por hi
drocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno y
naftas, especialmente cuando se han liberado de cualesquie
ra compuestos olefínicos y otras impurezas, y especialmente
15 aquellos que tienen puntos de ebullición comprendidos entre
-50 y 200°C. También se incluyen como diluyentes inertes
adecuados, por ejemplo, el benceno, tolueno, etilbenceno,
cumeno y decalina.

El mezclado de los componentes del catalizador
20 para proporcionar el producto catalítico de reacción desea
do se efectúa ventajosamente bajo una atmósfera inerte tal
como nitrógeno, argon u otro gas inerte, a temperaturas com
prendidas entre -50 y 150°C, preferiblemente de 0 a 50°C.
El periodo de mezcla no se considera crítico, ya que se ha
25 lla que lo más frecuente es que haya una composición de ca
talizador suficiente dentro de 1 minuto o menos. En la pre
paración del producto catalítico de reacción no es neces
ario separar componentes solubles en hidrocarburo de los com
ponentes insolubles en hidrocarburo del producto de reac
30 ción. Además, no se requiere añadir un cocatalizador o ac

1 tivador, tal como un compuesto de alcohol aluminio, al pro-
ducto catalítico de reacción, para obtener un catalizador
de gran eficacia. De hecho, generalmente es indeseable aña-
5 dir cualquier compuesto de aluminio en exceso respecto a
las cantidades antes prescritas, para conservar gran efica-
cia del catalizador a altas temperaturas de polimerización.

En el procedimiento de polimerización empleando
el producto catalítico de reacción antes mencionado, la po-
limerización se efectúa añadiendo una cantidad catalítica
10 de la anterior composición de catalizador a una zona de po-
limerización que contiene un monómero de α -olefina, o vi-
ceversa. La zona de polimerización se mantiene a temperatu-
ras comprendidas entre 0 y 300°C, preferiblemente a tempera-
turas de polimerización en solución, p.ej. de 150 a 250°C,
15 durante un tiempo de permanencia de 10 minutos a varias ho-
ras, preferiblemente de 15 minutos a 1 hora. Generalmente
es deseable efectuar la polimerización en ausencia de hume-
dad y oxígeno, y una cantidad catalítica del producto ca-
talítico de reacción está generalmente comprendida entre
20 0,0001 y 0,01 miliátomos-gramo de metal de transición por
litro de diluyente. La concentración de catalizador más ven-
tajosa dependerá de las condiciones de polimerización tales
como temperatura, presión, disolvente y presencia de vene-
nos del catalizador, y de que se dé el anterior intervalo
25 para obtener los máximos rendimientos de catalizador. Gene-
ralmente, en el procedimiento de polimerización se emplea
por lo general un vehículo que puede ser un diluyente o di-
solvente orgánico inerte, o exceso de monómero. Para conse-
guir el beneficio total del catalizador de gran eficacia de
30 la presente invención se ha de tener cuidado de evitar so-

1 bresaturación del disolvente con polímero. Si existe tal
saturación antes de que el catalizador quede agotado, no se
consigue la eficacia total del catalizador. Para que los re-
sultados sean los mejores, se prefiere que la cantidad de
5 polímero en el vehículo no exceda de 50 por ciento en peso,
basado en el peso total de la mezcla de reacción.

Las presiones de polimerización preferiblemente
empleadas son relativamente bajas, p.ej. de 70 a 350 kg/cm²
manom. Sin embargo, la polimerización dentro del ámbito de
10 la presente invención puede tener lugar a presiones desde
la atmosférica hasta presiones determinadas por la capacidad
del equipo de polimerización. Durante la polimerización es
deseable agitar la receta de polimerización, para obtener
mejor control de temperatura y mantener mezclas de polime-
15 rización uniformes por toda la zona de polimerización.

Para optimizar los rendimientos de catalizador en
la polimerización de etileno, es preferible mantener una con-
centración de etileno en el disolvente comprendida entre 1
y 10 por ciento en peso, más ventajosamente 1,2 a 2 por cien-
20 to en peso. Para conseguir esto cuando se introduce un exce-
so de etileno en el sistema, se puede expulsar del sistema
una porción del etileno.

A menudo se emplea hidrógeno en la práctica de la
presente invención, para disminuir el peso molecular del po-
25 límero resultante. Para el fin de esta invención, es benefi-
cioso emplear hidrógeno en concentraciones comprendidas en-
tre 0,001 y 1 moles por mol de monómero. Dentro de este mar-
gen se halla que las cantidades mayores de hidrógeno producen
generalmente polímeros de menor peso molecular. El hidrógeno
30 se puede añadir con una corriente de monómero al recipiente

1 de polimerización, o añadir por separado al recipiente antes, durante o después de la adición del monómero al recipiente de polimerización, pero durante o antes de la adición del catalizador.

5 El monómero o mezcla de monómeros se pone en contacto con el producto catalítico de reacción de cualquier manera usual, preferiblemente juntando el producto catalítico de reacción y el monómero, con agitación íntima proporcionada por agitación adecuada u otros medios. La agitación se
10 puede continuar durante la polimerización, o bien, en algunos casos, se deja que la mezcla de polimerización quede sin agitar mientras tiene lugar la polimerización. En el caso de reacciones más rápidas con catalizadores más activos, se pueden disponer medios para tratar a reflujo monómero y
15 disolvente, si hay algo de este último presente, y eliminar así el calor de reacción. En cualquier caso, se deben disponer medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización. Si se desea, el monómero se puede poner en fase vapor en contacto con el producto catalítico de reacción, en presencia o ausencia de material líquido. La polimerización se puede efectuar de manera discontinua, o de
20 manera continua, tal como, por ejemplo, pasando la mezcla de reacción a través de un tubo de reacción alargado que se pone en contacto exteriormente con un medio de enfriamiento adecuado, para mantener la temperatura de reacción deseada, o pasando la mezcla de reacción por un reactor con rebose en equilibrio, o una serie de ellos.

25 El polímero se recupera fácilmente de la mezcla de polimerización expulsando el monómero sin reaccionar, y
30 el disolvente, si se emplea algo. No se requiere más elimi-

1 nación de impurezas. Así, una ventaja significativa de la
presente invención es la eliminación de las etapas de eli-
minación del residuo de catalizador. Sin embargo, en algu-
nos casos puede ser deseable añadir una pequeña cantidad de
5 un reactivo desactivador del catalizador. Se halla que el
polímero resultante contiene cantidades insignificantes de
residuo de catalizador, y posee una distribución de pesos
moleculares muy estrecha.

10 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la
invención. Todas las partes y los tantos por ciento son en
peso, a no ser que se indique otra cosa.

En los ejemplos siguientes, las preparaciones de
catalizador se efectúan en ausencia de oxígeno o agua, en
una caja con guantes llena de nitrógeno. Los componentes del
15 catalizador se usan como soluciones diluídas en n-heptano
o Isopar E[®] (una mezcla de isoparafinas saturadas que tie-
nen 8 a 9 átomos de carbono). Las reacciones de polimeriza-
ción se efectúan en un reactor discontinuo de acero inoxidable,
de cinco litros, con agitador, a 150°C, a no ser que
20 se indique otra cosa. En tales reacciones de polimerización
se añaden al reactor dos litros de Isopar E[®] seco, exento
de oxígeno, y se calientan a 150°C. Se pone el reactor a
atmósfera hasta aproximadamente 1,75 kg/cm² manom., y se
añaden 1,05 a 1,4 kg/cm² de hidrógeno para control del pe-
25 so molecular del polímero. Luego se añaden al reactor 8,4
kg/cm² de etileno, y se fija la presión de etileno para man-
tener la presión en el reactor a 10,9 a 11,6 kg/cm² manom.
Luego se introduce a presión el catalizador en el reactor,
usando nitrógeno, y la temperatura del reactor se mantiene
30 durante el tiempo de polimerización deseado. El contenido

1 del reactor de polimerización se vierte en un vaso de ace-
ro inoxidable y se deja enfriar. La suspensión resultante
se filtra, y el polímero se seca y pesa. El consumo de etil-
5 leno durante la polimerización se registra con una célula
de presión diferencial que muestra la velocidad de polime-
rización y la cantidad de polímero producido. Las efica-
cias del catalizador se presentan como gramos de cataliza-
dor de polietileno por gramo de titanio, g PE/g Ti.

Ejemplo 1

10 Se prepara un catalizador añadiendo con agitación
0,946 ml de di (n-butil)magnesio.2triethylaluminio 0,519 M
a una solución de 15 ml de cloruro de hidrógeno anhidro
0,123 M en Isopar E ^(R). Inmediatamente resulta un precipi-
tado blanco al añadir el complejo de magnesio. Se añaden
15 a la suspensión resultante 1,18 ml de tetra(isopropoxi)tita-
nio 0,01 M y 82,9 ml de Isopar E ^(R). Una porción de 12,7 ml
(0,0015 mmoles Ti) de este catalizador se añade al reactor
de polimerización, produciendo un aumento de temperatura
a 167°C. Tras 30 minutos se forman 230 gramos de polietile-
20 no lineal, dando una eficacia del catalizador de $3,2 \times 10^6$
g PE/g Ti.

Ejemplo 2

Se prepara un catalizador añadiendo 93 ml de Iso-
par E ^(R), 2,5 ml de cloruro de t-butilo 1,15 M en Isopar E ^(R),
25 3,05 ml de di(n-butil)magnesio.2triethylaluminio 0,295 M, a
una botella de 113,4 g. Se añaden a la suspensión resultan-
te 1,5 ml de tetra(isopropoxi)titanio 0,01 M. Diez milili-
tros de este catalizador (0,0015 mmoles Ti) se añaden al
reactor de polimerización, y tras 30 minutos se vierte el
30 contenido del reactor. El rendimiento de polímero es 204

1 gramos, lo que indica una eficacia del catalizador de $2,8 \times 10^6$ g PE/g Ti.

Ejemplo 3

5 A 247 partes en peso de Isopar E[®] se añaden 133 partes en peso de complejo de di(n-butil)magnesio.2aluminio-trietilo 0,516 M. A la anterior solución del complejo se añade, con agitación, una porción de 11,75 partes en peso de cloruro de hidrógeno gaseoso. La suspensión resultante se enfría a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) y se añaden 322
10 ml de tetra(isopropoxi)titánio limpio. El catalizador resultante se diluye con Isopar E[®], dando 500 partes en peso de catalizador total. Este catalizador se añade continuamente a un reactor de 26 m^3 , junto con 40.000 partes en peso/hr de etileno e Isopar E[®]. Las cantidades de catalizador e Isopar E[®] se varían para mantener una temperatura del
15 reactor de al menos 185°C . Se añade hidrógeno al reactor para controlar el peso molecular del polímero, de manera que el polímero tenga un índice de fluidez de 2,5 a 12 decigramos por minuto, según se determina por ASTM D-1238-65T
20 (Estado E). La eficacia del catalizador en la polimerización anterior es mayor que 1×10^6 g PE/g Ti.

Ejemplo 4

25 Para establecer la estabilidad mejorada del presente catalizador a alta temperatura, se efectúan tres experiencias empleando catalizadores que solo difieren en cuanto a fuente de haluro y concentración de aluminio.

Según la presente invención, se prepara un catalizador añadiendo a 30,16 kg de Isopar E[®] los siguientes componentes:

1 311,85 g de HCl gaseoso
5,556 kg de DBMg*2ATE* 0,548 M en Isopar E[®]
29,6 ml (28,27 g) de tetra(isopropoxi)tita-
nio puro

5 * di(n-butil)magnesio*2aluminio-trietilo

El catalizador resultante tiene una proporción atómica como sigue:

$$\text{Cl/Mg/Al/Ti} = 90/31,5/59,5/1$$

10 Siguiendo el método general de polimerización en un recipiente de reacción de 945 litros, agitado, salvo en que se emplea una temperatura de polimerización de 185°C, el anterior catalizador presenta una eficacia de catalizador de $1,07 \times 10^6$ g PE/g Ti.

15 Para fines de comparación se prepara un catalizador añadiendo a 25,54 kg de Isopar E[®] los siguientes componentes:

6,01 kg de dicloruro de etilaluminio al 15 por ciento en Isopar E[®]

20 6,69 kg de DBMg*2ATE* 0,548 M en Isopar E[®]
31,5 ml (30,08 g) de tetra(isopropoxi)titanio puro

* di(n-butil)magnesio*2aluminio-trietilo

El catalizador resultante tiene una proporción atómica como sigue:

25 $\text{Cl/Mg/Al/Ti} = 134/40/147/1$

De nuevo, siguiendo el método general de polimerización anterior excepto en lo que se refiere a temperatura de polimerización, se efectuaron dos experiencias usando este catalizador a temperaturas de polimerización de 150°C y 170°C.

30

1 En estas experiencias el catalizador presenta unas efici-
cacias de catalizador de $1,15 \times 10^6$ g PE/g Ti y $0,43 \times 10^6$
g PE/g Ti, respectivamente. En una experiencia similar, en
5 la que se emplea una temperatura de polimerización de 185°C ,
no se produce cantidad medible de polietileno.

Ejemplo 5

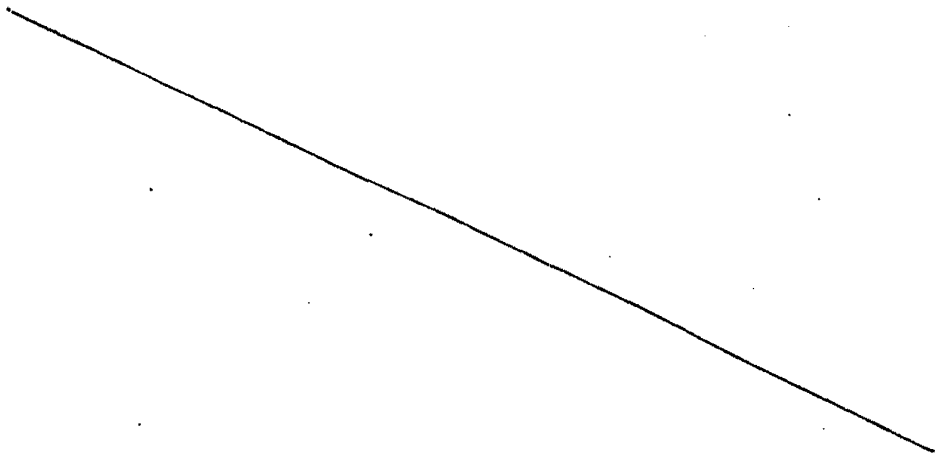
Como evidencia del orden preferido de adición
de los componentes en la preparación del catalizador, se
efectúan tres experiencias bajo condiciones similares, ex-
cepto en que el orden de adición de los componentes en la
10 preparación del catalizador difiere entre una y otra expe-
riencia. Los componentes del catalizador son como sigue:

0,0657 g de HCl en 15 ml de Isopar E [®]
0,1726 g de $\text{DEMG} \cdot 2\text{ATE}$ 0,51 M en Isopar E [®]
15 0,0039 g de tetra(isopropoxi)titanio limpio
* di(n-butil)magnesio * aluminio-trietilo

La proporción atómica de los componentes es

$$\text{Cl/Mg/Al/Ti} = 130/40/80/1$$

La polimerización se efectúa según el método del Ejemplo 4,
20 usando una temperatura de polimerización de 150°C . Los re-
sultados se registran en la Tabla I.



1

TABLA 1

Experiencia nº	Orden de adición (1)	Eficacia del catalizador (2), g PE/g Ti
5	1	$2,0 \times 10^6$
	HCl/DBMg*2ATE*/Ti (OiPr) ₄	
	2	$0,98 \times 10^6$
	HCl/Ti(OiPr) ₄ /DBMg*2ATE*	
	3	$0,68 \times 10^6$
	DBMg*2ATE*/Ti(OiPr) ₄ / HCl	

10

(1) Componentes añadidos al recipiente de reacción de catalizador en orden de izquierda a derecha. En la experiencia nº 3 la mezcla de DBMg*2ATE* + Ti (OiPr)₄ se añade a HCl en Isopar E[®].

(2) Eficacia del catalizador en gramos de polietileno por gramo de titanio.

* di(n-butil)magnesio.2aluminio-trietilo

15

Ejemplo 6

Para ilustrar la relación entre las proporciones de Al:Ti y Al:Mg y las eficacias del catalizador a medida que aumenta la temperatura, se efectuaron varias experiencias usando diferentes proporciones de los siguientes componentes del catalizador:

20

HCl anhidro

DBMg*xATE*

25

tetra(isonopoxi)titanio

* di(n-butil)magnesio.xaluminio-trietilo, donde x es un valor entre 1/6 y 2, obtenido combinando diferentes cantidades de DBMg*1/6 ATE y DBMg*2ATE. en Isopar E[®]. Las proporciones de los anteriores componentes del catalizador se muestran en la Tabla II.

30

Siguiendo el método de polimerización del Ejemplo

4, a una temperatura de polimerización según se indica en la Tabla II, se polimeriza etileno en presencia de los varios catalizadores, y los resultados se muestran en la Tabla II.

TABLA II

Experiencia nº	Proporción atómica Cl/Mg/Al/Ti	Temperatura de polimerización. °C	Eficacia del catalizador, g PE/g Ti
1	134/40/58/1	185	$1,8 \times 10^6$
2	90/40/58/1	185	$1,0 \times 10^6$
3	90/40/40/1	189	$1,0 \times 10^6$
4	90/40/20/1	196	$1,0 \times 10^6$
5	90/40/13,3/1	199	$1,6 \times 10^6$
6	90/40/8/1	199	$1,5 \times 10^6$
7	90/40/8/1	205	$1,4 \times 10^6$
8	84,5/40/6,25/1	212	$1,1 \times 10^6$

Como se pone en evidencia por los anteriores datos del Ejemplo 4 y Tabla II, a medida que la temperatura de polimerización aumenta se debe reducir la proporción de Al:Mg y Al:Ti, para obtener grandes eficacias del catalizador.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los

1 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1^a.- Procedimiento para polimerizar una alfa-olefina bajo condiciones características de la polimerización Ziegler, caracterizado porque se emplea como catalizador el producto de reacción de (A) un compuesto de un metal de transición (MT), (B) (1) un compuesto de organomagnesio o (2) un complejo de un compuesto de organomagnesio y un compuesto organometálico, en cantidad suficiente para solubilizar el compuesto de organomagnesio en hidrocarburo, y (C) 10 un haluro no metálico correspondiente a la fórmula R'X, donde X es halógeno y R' es hidrógeno o un grupo orgánico al menos tan activo como el sec-butilo; la proporción atómica de Mg:MT está comprendida entre 20:1 y 2000:1, la proporción atómica de X:MT está comprendida entre 40:1 y 2000:1, 15 y la proporción atómica de Mg:X está comprendida entre 0,1:1 y 1:1.

20 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, que se efectúa a una temperatura de polimerización por encima de 150°C, con lo que se consigue una eficacia del catalizador por encima de 1 millón de partes en peso de polímero por parte en peso de metal de transición.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, que se efectúa a una temperatura por encima de 185°C.

25 4^a.- Procedimiento para polimerizar una alfa-olefina.

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

1

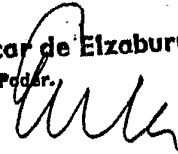
Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUN 1976

5

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



10

15

20

25

30