



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	449488	10	A1
		21	FECHA DE PRESENTACION	2 Julio 1.976		
		22				

PATENTE DE INVENCION



r 2

30	PRIORIDADES:	31	NUMERO	598.965	32	FECHA	24 Julio 1.975.	33	PAIS	EE.UU. de Norteamerica.
----	--------------	----	--------	---------	----	-------	-----------------	----	------	-------------------------

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

54	TITULO DE LA INVENCION	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION"
----	------------------------	---

71	SOLICITANTE (S)	PHILLIPS PETROLEUM COMPANY
----	-----------------	----------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.
---------------------------	--------------------------------

72	INVENTOR (ES)	Charles Wayne Moberly, Melvin Bruce Welch y Lawrence Martin Fodor, los cuales tienen cedidos los derechos a la solicitante.
----	---------------	---

73	TITULAR (ES)	
----	--------------	--

74	REPRESENTANTE	MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.
----	---------------	---



Esta invención se refiere a un catalizador, a un método para preparar el catalizador y a un procedimiento de polimerización que utiliza el catalizador.

En la técnica de la polimerización catalítica de olefinas tales como propileno para producir polímeros sólidos utilizables, un objetivo continuo es aumentar la productividad. Por productividad se entiende la cantidad de polímero sólido útil que se obtiene por medio de una cantidad dada de materiales catalíticos. Esto es importante ya que la eliminación de los materiales catalíticos a partir del polímero sólido es casi siempre necesaria y por lo general ofrece dificultades o es costosa de llevar a la práctica. Así, se desean procedimientos de polimerización mejorados en los cuales la productividad del polímero por unidad de material catalizador sea tan grande que la cantidad de residuos de catalizador que quedan en el polímero sea insignificante y puedan minimizarse o eliminarse las etapas de eliminación de catalizador.

Un sistema catalítico conocido (solicitud de patente alemana publicada 2.347.577) que preconiza una productividad relativamente elevada, utiliza dos componentes de los cuales, el primero se prepara a partir de materiales tales que tetracloruro de titanio, benzoato etílico y cloruro magnésico y el segundo se prepara a partir de materiales tales como trietilaluminio y anisato de etilo. Se indica que dicho sistema catalizador que proporciona grandes cantidades de polímero sólido por unidad de catalizador.

Es sabido que una mejora en el tipo de catalizador mencionado anteriormente está constituida por la incorporación de un material orgánico sólido al primer componente que



- es inerte al componente catalizador. Un ejemplar de tal material es el durenol. La incorporación de un material tal como durenol se dice que mejora la naturaleza estereoespecífica del catalizador y proporciona aún un rendimiento más elevado de polímero utilizable por unidad de catalizador.

Esta invención proporciona todavía unos rendimientos más elevados de polímero utilizable por unidad de catalizador en comparación con los catalizadores anteriormente conocidos.

10 De acuerdo con la invención, se obtiene un catalizador que se prepara mezclando un primer componente que resulta de la mezcla de :

- 1) un compuesto de titanio halogenado bivalente, trivalente o tetravalente;
- 15 2) unos compuestos orgánicos denominados en lo sucesivo como base de Lewis, y
- 3) un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un dihaluro de magnesio y de manganeso;

un segundo componente consistente en un compuesto seleccionado entre el grupo formado por un compuesto trialquilaluminio y un compuesto organoaluminio que tiene dos o más átomos de aluminio ligados entre sí por un átomo de oxígeno o nitrógeno; un tercer componente que es una base de Lewis; y un cuarto componente que es un monohaluro de organoaluminio representado por la fórmula general AlR_2X donde los grupos R representan radicales alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, siendo dichos grupos R iguales o diferentes, y X representa un átomo de halógeno.

Además, de acuerdo con la invención, las alfa-olefinas se polimerizan bajo condiciones de polimerización que



utilizan el catalizador anteriormente mencionado.

Igualmente, de acuerdo con la invención, se prepara un catalizador mezclando un primer componente que resulta de la mezcla de (1) un compuesto de titanio halogenado bivalente, trivalente o tetravalente, (2) una base de Lewis y (3) un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un dihaluro de magnesio y de manganeso; un segundo componente seleccionado entre el grupo consistente en un compuesto de trialquilaluminio y un compuesto de organoaluminio que tiene 2 o más átomos ligados entre sí por un átomo de oxígeno o nitrógeno; un tercer componente que se trata de una base de Lewis; y un cuarto componente que es un monohaluro de organoaluminio representado por la fórmula general AlR_2X donde los grupos R representan radicales alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono aproximadamente, siendo dichos grupos R iguales o diferentes, y X representa un átomo de halógeno.

Una amplia gama de olefinas puede polimerizarse por el procedimiento y sistema catalizador de esta invención. Más adelante puede apreciarse el comercial de las alfaolefinas que tienen de 2 a 6 átomos de carbono aproximadamente. La invención es de aplicación particular para cualquier etileno o propileno que se polimerice para producir polietileno o polipropileno, respectivamente. Pueden utilizarse mezclas de alfa-olefinas. Con la utilización del catalizador y procedimiento de esta invención, se han obtenido porcentajes muy elevados de polipropileno en el proceso de catalización.

Con referencia al compuesto de titanio, por lo general se utilizan los tetrahaluros de titanio. Como ejemplo, se ha utilizado tetracloruro de titanio con excelentes resultados.



Las bases de Lewis se utilizan en esta invención, tanto en el primer componente del catalizador como en el tercer componente del catalizador. Unas bases de Lewis adecuadas incluyen compuestos orgánicos tales como aminas, amidas, éteres, ésteres, cetonas, nitrilos, fosfinas, etc. Son particularmente aplicables los ésteres representados por la fórmula :



donde R' representa grupos alquilo de 1 á 4 átomos de carbono y R'' representa radicales monovalentes seleccionados entre el grupo que consiste en -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR', -OOCR', -SH, -NH₂, NR'₂, -NHCOR', NO₂, -CN, -CHO, -COR', -COOR', -CONH₂, CONR'₂, -SO₂R', -CF₃, e hidrógeno. Algunos ejemplos de tales compuestos son el benzoato de etilo, el anisato de (p-metoxibenzoato) etilo, el p-dimetilaminobenzoato de etilo, el p-fluorobenzoato de etilo, el p-cianobenzoato de etilo, el benzoato de metilo, el isopropil-p-dietilaminobenzoato, el p-fluorobenzoato de butilo, el n-propil-p-cianobenzoato, el p-trifluormetilbenzoato de etilo, el p-hidroxibenzoato de metilo, el p-metoxycarbonilbenzoato de etilo, el p-acetilbenzoato de metilo, el p-formilbenzoato de isopropilo, el p-nitrobenzoato de metilo, el p-carbamoylbenzoato de etilo, el p-mercaptobenzoato de metilo y mezclas de los mismos. Las bases de Lewis utilizadas en el primer y tercer componentes del catalizador pueden ser iguales o diferentes; sin embargo, se obtienen resultados particularmente buenos utilizando ben-



- [zcato de etilo para el primer componente y anisato de etilo para el tercer componente. De igual modo, se obtienen buenos resultados utilizando benzoato de etilo en ambos primero y tercer componentes.

5 Con respecto al dihaluro de magnesio y dihaluro de manganeso, se utiliza por lo general dihaluro de magnesio. Como ejemplo, se obtuvieron muy buenos resultados utilizando dicloruro de magnesio.

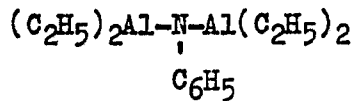
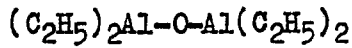
10 El segundo componente comprende un compuesto trialquilaluminio o un compuesto organocaluminio que tiene dos átomos de aluminio ligados entre sí por un átomo de oxígeno o nitrógeno. De los dos tipos de compuestos organocaluminio adecuados para su uso con el segundo componente del catalizador se utilizan por lo general los compuestos trialquilaluminio.

15 Los compuestos trialquilaluminio adecuados son aquellos que corresponden a la fórmula general AlR_3 donde R representa grupos alquilo de 1 a 12 átomos de carbono. Los grupos R pueden ser iguales o diferentes. Algunos ejemplos de estos compuestos con el trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisobutilaluminio, tri(2-etilhexil)aluminio, dimetiletilaluminio, tri-n-amilaluminio, tri-n-dodecilalumi

20 nio y mezclas de los mismos. Se obtuvieron muy buenos resultados utilizando trietilaluminio.

25 Los compuestos organocaluminio con dos o más átomos de aluminio ligados entre si por un átomo de oxígeno o nitrógeno se obtienen corrientemente por la reacción de un compuesto trialquilaluminio con agua, amoniaco, o una amina primaria de acuerdo con procedimientos conocidos. Entre tales compuestos adecuados se encuentran los representados por las

30 siguientes fórmulas:



5 El cuarto componente del catalizador es un monoha-
luro de organoaluminio. Los compuestos monohaluro de organo-
aluminio que son aplicables para utilizar en esta invención
son aquellos compuestos representados por la fórmula general
AlR₂X donde R representa un grupo alquilo de 1 á 12 átomos
10 de carbono y donde X representa un átomo de halógeno. Los
grupos R pueden ser iguales o diferentes. Los halógenos más
a menudo utilizados son el cloro y bromo y los compuestos
que contienen un átomo de cloro son generalmente preferidos
ya que se obtuvieron muy buenos resultados en su utilización
15 y son fácilmente disponibles. Algunos ejemplos de compuestos
monohaluro de organoaluminio adecuados son el cloruro de die-
tilaluminio, el cloruro de dimetilaluminio, el cloruro de
metiletaluminio, el bromuro de dietilaluminio, el cloruro
de di-n-propilaluminio, el bromuro de etil-t-butilaluminio,
20 el cloruro de di-(2-etilhexil)aluminio, el fluoruro de dieti-
laluminio, el cloruro de di-n-butilaluminio, el yoduro de
dimetilaluminio, el cloruro de di-n-dodecilaluminio y mezclas
de los mismos.

Se han obtenido excelentes resultados utilizando un
25 material orgánico sólido que mejora el catalizador como una
parte del primer componente del catalizador, aunque debe des-
tacarse que la invención no se limita en alcance al uso de
tales materiales. Los materiales orgánicos sólidos parecen
ser inertes con respecto al segundo, tercer y cuarto compo-
30 nentes o compuestos utilizados según la invención y, como se



- [ha indicado previamente, tales materiales se incorporan al
primer componente del catalizador durante la preparación del
primer componente. Aunque el material es referido como un
material orgánico sólido, como se describe a continuación,
5 el material se presenta normalmente en partículas finas o
pulverizado que posteriormente es incorporado al primer com-
ponente del catalizador. Estos materiales parecen mejorar la
estereoespecificidad del sistema catalizador y pueden tratar-
se bien de compuestos de peso molecular relativamente bajo o
10 de materiales poliméricos. Algunos ejemplos son el durenol(2,
3,5,6-tetrametilbenceno), antraceno, hexaclorobenceno, p-diclo-
robenceno, naftaleno, poliviniltolueno, policarbonato, polie-
tileno, polipropileno, poliestireno, polimetilmetacrilato y
mezclas de los mismos. El durenol se utilizó en numerosas ope-
15 raciones y resultó ser particularmente efectivo.

En la preparación del primer componente del catali-
zador el compuesto de titanio halogenado, el dihaluro de mag-
nesio o dihaluro de manganeso, la base de Lewis y el material
orgánico sólido, si se utiliza, se combinan o mezclan de cual-
20 quier manera adecuada para proporcionar un material sólido
finamente dividido que, cuando se reduce adecuadamente, cons-
tituye un componente catalizador activo en la aplicación de
la invención. El agente reductor es corrientemente una mezcla
del segundo y tercer componentes del sistema catalizador; sin
25 embargo, el segundo y tercer componentes no necesitan ser
mezclados antes para ponerse en contacto con los demás compo-
nentes del catalizador. Se han obtenido buenos resultados
combinando los materiales que comprenden el primer componente
del sistema catalizador en un triturador de bolas, pero pue-
30 den utilizarse otros medios de trituración o equipo similar.



- Por otra parte, resulta especialmente útil someter el dihaluro de magnesio o dihaluro de manganeso a una operación de trituración separada antes de mezclarlo con los demás materiales preparando el primer componente catalizador y subsiguientemente triturando la mezcla como anteriormente se ha descrito.

Las proporciones del compuesto de titanio halogenado y la base de Lewis por ahora no se cree que sean críticas ya que se piensa que se forma un complejo equimolecular a pesar de las cantidades relativas utilizadas; sin embargo, se recomienda que la relación de compuesto titanio respecto a la base de Lewis se encuentre dentro de la gama de 0,7 : 1 á 1,3 : 1. El primer componente catalizador contendrá generalmente del 35 al 65% en peso aproximadamente de dihaluro de magnesio o manganeso, del 10 al 60% en peso aproximadamente de material orgánico sólido, si se utiliza, y del 5 al 25% en peso aproximadamente del complejo base de Lewis-compuesto de titanio halogenado. Si no se utiliza el material orgánico sólido entonces el primer componente catalizador contendrá generalmente del 50 al 95% en peso aproximadamente de dihaluro de magnesio o manganeso y del 5 al 50% en peso aproximadamente del complejo base de Lewis-compuesto de titanio halogenado. El primer componente catalizador puede prepararse a cualquier presión y temperatura adecuada, preparándose por lo general a temperatura ambiente.

Se ha encontrado que es conveniente mezclar el segundo y tercer componentes antes de ponerlos en contacto con los demás componentes catalizadores; sin embargo, se entiende que los componentes catalizador segundo y tercero pueden ponerse en contacto con los demás componentes catalizadores por



- [separado si se desea. El segundo componente catalizador del sistema catalizador comprende un compuesto organocaluminio (compuesto trialquilaluminio o el compuesto organodialuminio) y el tercer componente comprende una base de Lewis. La base
5 de Lewis puede ser igual o diferente de la base de Lewis utilizada en la preparación del primer componente catalizador descrito anteriormente. La mezcla se prepara poniendo en contacto el compuesto trialquilaluminio u organodialuminio con la base de Lewis bajo cualquier condición de temperatura adecuada. El contacto puede llevarse a cabo bien en presencia o
10 ausencia de un diluyente, siendo especialmente adecuado un diluyente hidrocarbonado inerte tal como hexano, heptano o similar. La cantidad de diluyente no es crítica.

La relación molar del compuesto organocaluminio del
15 segundo componente con respecto a la base de Lewis del tercer componente puede seleccionarse sobre una gama substancial que depende de los compuestos específicos utilizados. Por lo general, el compuesto de aluminio con respecto a la relación molar de la base de Lewis se encontrará dentro de la gama
20 comprendida entre 1 : 1 y 8 : 1. Como ejemplo, se obtuvieron buenos resultados utilizando una relación molar de trietila_luminio respecto al anisato de etilo comprendida entre la gama de 1,5 : 1 y 6,0 : 1. Normalmente, la mezcla de los componentes segundo y tercero del catalizador se encuentra en
25 estado líquido.

Si se desea, el cuarto componente del sistema catalizador, el compuesto AlR_2X , puede incorporarse a la mezcla de los segundo y tercer componentes de catalizador mediante simple mezcla, preferentemente en presencia de un diluyente
30 hidrocarbonado adecuado. Puede utilizarse cualquier orden de



- contacto para integrar la base de Lewis, el compuesto orga-
noaluminio y el compuesto AlR_2X . Se está en la creencia que
se forma un complejo deseable entre el compuesto organocalu-
minio del segundo componente catalizador y la base de Lewis
5 del tercer componente catalizador. La incorporación del com-
puesto AlR_2X al líquido de los segundo y tercer componentes
de catalizador puede efectuarse a cualquier temperatura ade-
cuada, por ejemplo a la temperatura ambiente o incluso a la
temperatura del procedimiento de polimerización.

10 Las condiciones para el procedimiento de polimeri-
zación serán por lo general similares a las anteriormente co-
nocidas para procedimientos relacionados que utilizan un sis-
tema catalizador de titanio reducido. El procedimiento se
lleva a cabo convenientemente en la fase líquida en presencia
15 o ausencia de un diluyente tal como un hidrocarbano inerte,
por ejemplo, n-heptano, isobutano, ciclohexano, etc.; sin
embargo, se entiende que la invención no se limita a las
reacciones de fase líquida. Si no se utiliza diluyente alguno
entonces la reacción se lleva a cabo en un monómero líquido.
20 La temperatura de polimerización puede seleccionarse a partir
de la gama de temperaturas que depende de los monómeros espe-
cíficos utilizados y el modo de reacción, pero por lo gene-
ral, se encontrará comprendida dentro de la gama de $60-212^{\circ}F$
($15,5-100^{\circ}C$). Como ejemplo, la polimerización de propileno
25 utilizando una fase propileno líquida se lleva a cabo conve-
nientemente dentro de la gama comprendida entre 75 y $175^{\circ}F$
($24^{\circ}-80^{\circ}C$), aunque se prefiere utilizar una temperatura com-
prendida en la gama de los 120 y $160^{\circ}F$ ($49^{\circ}-71^{\circ}C$) debido a
los mejores resultados que se obtienen con respecto a la pro-
30 ductividad y solubles. La presión de polimerización puede



- ser cualquier presión adecuada. Cuando se lleva a cabo una
reacción en fase líquida, desde luego la presión será tal que
mantenga a los reactivos en la fase líquida dentro de la zona
de reacción. El control del peso molecular del polímero me-
5 diante la presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno du-
rante la polimerización es un procedimiento ya conocido y
puede utilizarse ventajosamente en el presente procedimiento.

El procedimiento de polimerización puede llevarse a
la práctica de forma continua o discontinua.

10 Las proporciones del primer componente catalizador
y del segundo componente catalizador en la zona de reacción
dependerán parte de la cantidad de venenos de catalizadores,
tales como el agua y el aire, etc., presentes durante la pre-
paración catalítica y en el sistema de polimerización. Debido
15 a que el segundo componente catalizador, el compuesto organo
aluminio, es el componente catalizador primario atacado por
tales venenos, la cantidad requerida de segundo componente en
la invención es aquella cantidad inactivada por los venenos,
más la cantidad que se necesita para obtener el aumento en
20 productividad. En sistemas esencialmente libres de veneno la
relación molar del compuesto de aluminio del segundo componen-
te respecto al compuesto titanio del primer componente puede
ser tan baja como una relación de uno a uno. En sistemas con
un elevado nivel de veneno la relación molar puede ser de va-
25 rios cientos de veces la del sistema libre de veneno. De este
modo, la relación molar del compuesto aluminio del segundo
componente respecto al compuesto titanio del primer componen-
te puede seleccionarse a partir de una amplia gama. Por lo
general, se utiliza una relación molar que se encuentra den-
30 tro de la gama de 1 : 1 á 150 : 1; sin embargo, en la actua-



- [lidad se recomienda seleccionar una relación molar comprendi-
da dentro de la gama de 25 : 1 á 125 : 1. Con referencia a la
relación molar del cuarto componente respecto al primer com-
ponente, la cantidad de compuesto AlR_2X introducida en la
5 zona de reacción puede seleccionarse a partir de una amplia
gama de relaciones, pero se recomienda que la relación molar
sea tal que proporcione un compuesto AlR_2X respecto al com-
puesto titanio una relación molar dentro de la gama compren-
dida entre 0,5 : 1 á 200 = 1, corrientemente entre 2 : 1 y
10 150 : 1.

Todos los componentes catalizadores pueden introdu-
cirse por separado en la zona de reacción o pueden combinarse
de varias formas. Algunos de los procedimientos para introdu-
cir los materiales catalizadores en la zona de reacción son:
15 cargar el cuarto componente seguido de una suspensión premez-
clada del primero, segundo y tercer componentes catalizado-
res; cargar el primer componente seguido por el cuarto compo-
nente y monómero continuado luego por el segundo componente
junto con el tercer componente lavado con un disolvente líqui-
do o monómero; cargar una mezcla de los componentes segundo,
20 tercero y cuarto seguido por propileno líquido y luego el
primer componente; cargar el primer componente seguido de una
porción de monómero y continuado con una mezcla de los compo-
nentes segundo, tercero y cuarto lavados con un monómero adi-
25 cional.

Se ha comprobado que si los componentes catalizado-
res se mezclan juntos utilizando una temperatura de mezclado
que oscile entre los $-120^{\circ}F$ y los $80^{\circ}F$ ($-84^{\circ}C$ y los $27^{\circ}C$)
aproximadamente, se produce un rendimiento más elevado de po-
30 límero útil por unidad de catalizador en comparación con la



- [cantidad de polímero útil producida utilizando el mismo ca-
talizador preparado a una temperatura de mezclado de 150°F
(66°C) aproximadamente y más elevada. Puede utilizarse cual-
quier orden de mezclado de los componentes catalizadores y
5 obtener todavía el rendimiento más elevado de polímero útil
si se utiliza la gama de temperaturas de mezclado recomenda-
da. Por ahora se cree deseable no poner en contacto el pri-
mer y cuarto componentes juntos a temperaturas de 150°F
(66°C) aproximadamente o más elevadas en ausencia de monó-
10 mero o del segundo componente.

Después de completar la reacción de polimerización
o después de un tiempo de permanencia adecuado en la zona de
reacción, se descarga el contenido del reactor, se trata con
un agente tal como alcohol para inactivar el sistema catali-
15 zador, luego se separa la mezcla, se aísla y purifica el po-
límico mediante un procedimiento adecuado tal que desecación
en vacío.

E J E M P L O I

El efecto de la presencia de un cloruro de dietila
20 luminio, en lo sucesivo (DEAC), un compuesto representativo
del cuarto componente del sistema catalizador, se demostro
en una serie de tandas en la cual se polimerizó propileno en
un polímero sólido en operaciones discontinuas utilizando un
sistema catalizador preparado a partir de cloruro de magne-
25 sio ($MgCl_2$), tetracloruro de titanio ($TiCl_4$), trietilaluminio
(TEA), benzoato de etilo (EB), anisato de etilo (EA), y dure-
no.

El primer componente del sistema catalizador se
preparó mediante trituración en un molino de bolas de 5,0 g.
30 de cloruro de magnesio ($MgCl_2$), 5,0 g. de dureno, 2,7 g de



- un complejo amarillo de tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) y
benzoato de etilo (EB), en una relación molar de 1 : 1 en un
envase de 1 cuarto de galón (0,946 litros) llena con 550 g.
de bolas de igual tamaño de 3/8 pulgadas (9,5 mm). El $MgCl_2$
5 se trituró previamente con bolas por si mismo y se secó a
300°C. La mezcla se trituró con bolas durante tres días a
temperatura ambiente y luego se pasó por una pantalla con
una serie de tamices de 100 mallas U.S.A.

Se preparó una mezcla del segundo y tercer compo-
10 nentes del sistema catalizador mezclando 45 cc. de hexano,
0,44 cc. (0,48g) de EA y 0,82 g (7,4 cc. de solución de he-
xano) de TEA.

En una tanda realizada sin el cuarto componente se
lavó cuidadosamente un autoclave de 1 litro agitado con ni-
15 trógeno y luego se cargó con 0,1297 g del primer componente
catalizador anteriormente preparado, y la solución anterior-
mente descrita del segundo y tercer componentes catalizado-
res. La carga se llevó a cabo bajo un flujo de propileno ga-
seoso. Aproximadamente 200 g. de propileno líquido se aña-
20 dieron entonces a 1 litro (STP) de hidrógeno. El reactor y
su contenido fueron calentados a 140°F (60°C) y se añadió de
forma intermitente propileno líquido adicional para mantener
el reactor en una condición plena de líquido. Después de una
hora, el contenido del reactor se descargó, se lavó con meta-
25 nol y secó a vacío.

Del mismo modo que la tanda anterior, se llevaron
a cabo otras tandas excepto que se añadieron pequeñas canti-
dades de DEAC al reactor antes de la adición de los primero,
segundo y tercer componentes de catalizador.

30 Los resultados de las tandas anteriores se repre-



- [sentan en la Tabla I.]

Los datos en la Tabla I muestran los inesperados beneficios obtenidos por la presencia de DEAC en la zona de polimerización. La tanda 1ª es una operación de control que muestra los resultados obtenidos en un sistema libre de DEAC. En la tanda 2ª, se substituyó una porción de TEA en el segundo componente catalizador por DEAC y dió como resultado un pequeño cambio en la productividad y un aumento en solubles xileno. En la tanda 3ª cuando se substituyó completamente TEA por DEAC en el segundo componente catalizador la productividad bajó drásticamente mientras los solubles subieron de nuevo. Por consiguiente, parece ser que poco o nada se gana con substituir en parte o la totalidad de TEA por DEAC.

15 Sin embargo en la tanda 4 cuando se añade una pequeña cantidad de DEAC a la zona de reacción mientras se mantiene la deseada relación TEA/EA, se obtiene inesperadamente un aumento muy considerable en la productividad junto con solamente un modesto aumento en la producción de solubles. Los datos indican que en ningún modo DEAC es equivalente de TEA en este sistema y que DEAC tiene unas funciones muy similares en una manera al menos parcialmente distinta de la función de reducción de TEA.

25 Debido a que el reactor se encontraba muy saturado de polímero al completarse una hora de operación en la tanda 4, se redujo en las tandas 5 y 6 del ensayo la cantidad total de catalizador para proporcionar la oportunidad de aumentar todavía más la productividad y mejorar el control de la temperatura.

30

[=. =. =. =. =. =]

T A B L A I

Polymerización de Propileno

Tanda No.	Primer Com-	Segundo Com-	Tercer Com-	Cuarto componente Catalizador	Productividad g/g Ti	Solubles Xileno % en peso
	ponente Catalizador (mmoles Ti)	ponente Catalizador (mmoles) DEAC (b)	ponente Catalizador (mmoles) TEA			
1	0,081	0	7,2	2,7	26.400	3,7
2	0,079	3,7	3,6	2,7	29.800	5,9
3	0,082	7,6	0	2,7	6.000	7,4
4	0,074	0	7,2	2,7	61.300	7,9
5	0,045	0	4,0	1,5	65.000	10,3
6	0,038	0	3,5	1,3	68.300	8,5



15 Observaciones:

a. Añadida al reactor antes que otro componente catalizador sin contacto previo alguno con EA.

b. El DEAC indicado por esta columna fué utilizado como parte o la totalidad del segundo componente del sistema catalizador y no se debe confundir con el DEAC añadido al catalizador como cuarto componente.

20

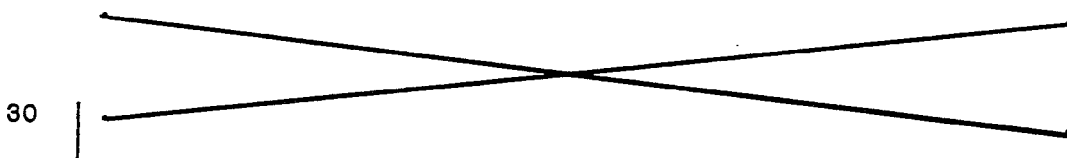


E J E M P L O II

En otra serie de tandas, se polimerizó propileno tanto en presencia como en ausencia de DEAC en distintas condiciones a las del Ejemplo I. En estas tandas, se utilizó etilbenzato (EB) para complejar ambos el $TiCl_4$ y el TEA.

El primer componente del sistema catalizador se preparó por trituración de 10 g. de $MgCl_2$, 2,8 g de $TiCl_4$, 2,2 g de EB y 10 g de durenó en un triturador de alta energía (Vibratom) de 250 cc que contiene 200 g de bolas de igual tamaño de 3/8 pulgadas (9,5 mm) durante un total de 73,5 horas. Se preparó una mezcla del segundo y tercer componentes de catalizador mediante mezcla de cantidades apropiadas de soluciones de hexano de TEA y EB.

En un autoclave de 1 litro provisto de agitador, exento de aire o humedad, se cargó con: el primer componente del catalizador; una solución hexano de DEAC (cuando se utiliza); un flujo de 50 cc de hexano; las cantidades apropiadas de la mezcla del segundo y tercer componentes; aproximadamente 0,5 litros de hidrógeno medido en condiciones standard (STP); y aproximadamente 1/2 litros de propileno líquido. El reactor y su contenido fueron calentados a $140^{\circ}F$ ($60^{\circ}C$) y se añadió de forma intermitente propileno líquido adicional para mantener una condición plena de líquido. Después de una hora, el contenido del reactor se descargó, se lavó con metanol y secó a vacío. La Tabla II muestra las condiciones esenciales y los resultados de estas operaciones.





T A B L A II

Polimerización de Propileno

Tanda No.	Relación Molar			Productividad g/g Ti	Solubles Xileno% en peso	
	TEA/EB	TEA/Ti	DEAC/Ti			
5	1	3	96	0	107.000	7,4
	2	3	96	96	129.000 ^(c)	10,2
	3	3	96	96	207.000 ^(d)	10,7
	4	3	96	42	172.000 ^(e)	8,9
10	5	3	96	42	163.000	10,6
	6	3	97	42	201.000	16,6
	7	3	95	42	147.000 ^(b)	14,4
	8	3	96	42 ^(a)	174.000	13,9

Observaciones:

- 15 a. El DEAC se mezcló con TEA y EB antes de introducirse en el reactor. En todas las demás tandas, el DEAC precedió a la mezcla TEA-EB. (54°C)
- b. Esta tanda se llevó a cabo a una temperatura de 130°F (54°C). Todas las demás a 140°F (60°C).
- c. Se experimentó un sobrecalentamiento del reactor hasta 175°F. (79°C).
- 20 d. Se experimentó una breve fluctuación (130-147°F) (54-64°C).
- e. Se experimentó una pérdida del control de la temperatura (120-160°F) (49-71°C).

Los datos de la Tabla II muestran de nuevo que la presencia de DEAC en el sistema de polimerización aumenta significativamente la producción de polipropileno sólido útil con aumentos por lo general modestos en los solubles. Las tandas 2-8 de la invención también ilustran dos modos adicionales de la adición de DEAC. En un modo de adición el DEAC se introduce en la zona de reacción acto seguido de la introducción del primer componente catalizador, y en el otro



- modo de adición el DEAC se premezcló con TEA y EB (segundo y tercer componentes de catalizador) a temperatura ambiente antes de la inyección en la zona de reacción como en la operación 8.

5

E J E M P L O III

En otra serie de tandas de ensayo, el propileno se polimerizó utilizando el procedimiento de la invención todavía en distintas condiciones que incluyen diferentes modos de adición de los componentes del catalizador a la zona de reacción. El primer componente catalizador se preparó de un modo similar al descrito en el Ejemplo II. El segundo y tercer componentes catalizadores consistían en trietilaluminio (TEA) y anisato de etilo (EA), respectivamente. Las operaciones se llevaron a cabo en un autoclave de un galón (3,780 l.) pero en cualquier caso de un modo similar al del Ejemplo II. La temperatura de reacción en la primera hora operativa, fué de 150° (66°C) y se encontraron presentes en cada tanda 900 cc de hidrógeno en STP. Las demás condiciones esenciales y resultados de estas operaciones se representan en la Tabla III.

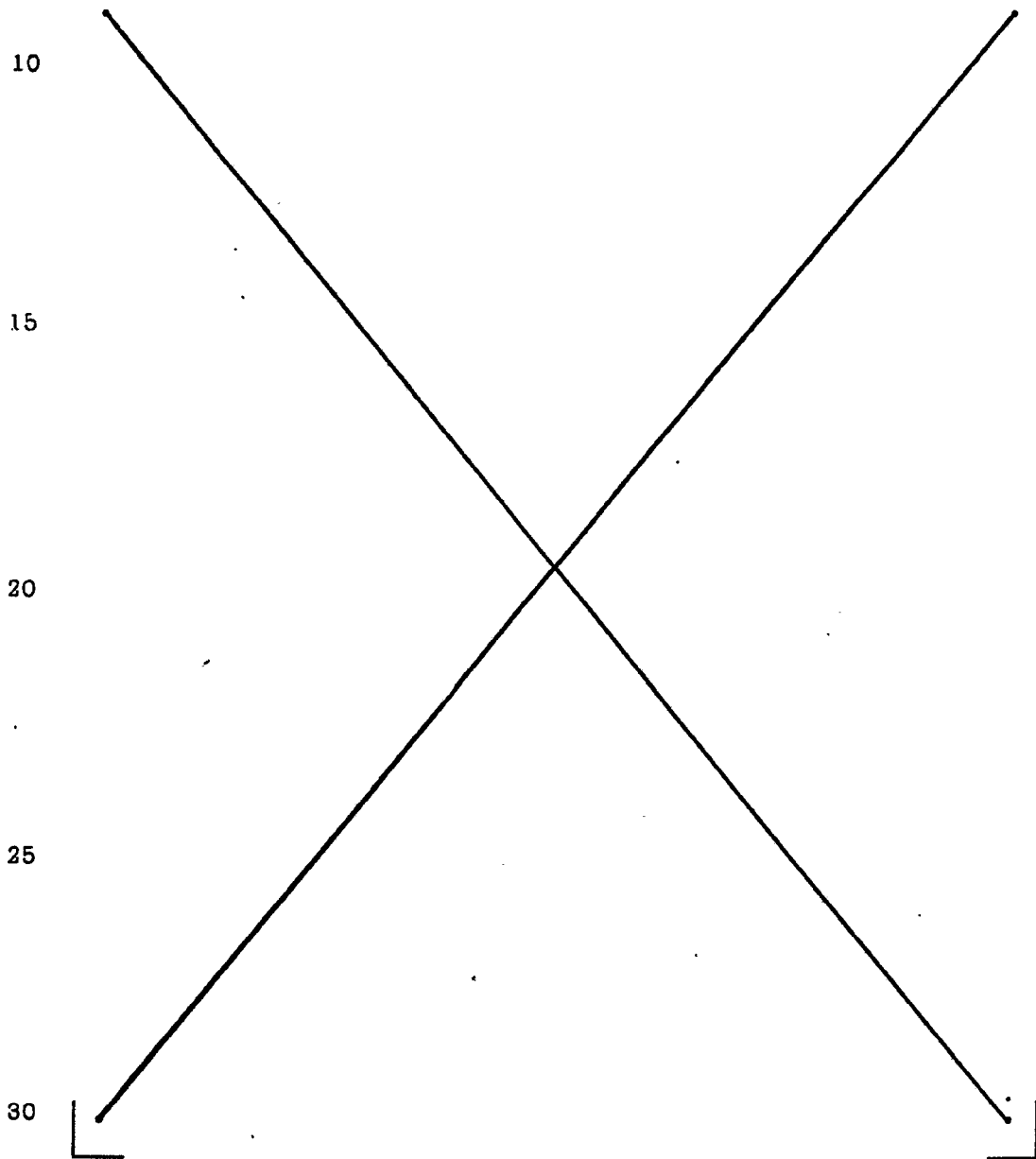
Los datos en la Tabla III ilustran una vez más los efectos beneficiosos que se pueden obtener con la incorporación de DEAC a la zona de polimerización. También se muestran los distintos modos de puesta en contacto de los componentes catalizadores.

Específicamente, la tanda No. 2 de la invención puede compararse con la tanda No. 1 de control; la tanda No. 4 de la invención con la tanda No. 3 de control; la tanda No. 6 de la invención con la tanda No. 5 de control, y la tanda No. 8 de la invención con la tanda No. 7 de control.



- En cada ocasión, la presencia de DEAC aumenta de forma sustancial la productividad, con poco o ningún incremento de la producción de solubles indeseables.

5 La tanda No. 10 comparada con la tanda No. 9 ilustra la ventaja de mantener una temperatura relativamente baja cuando el primer componente catalizador se pone en contacto con DEAC en ausencia de los segundo y tercer componentes de catalizador.





T A B L A III

Polymerización de Propileno

Tanda No.	Relación Molar		DEAC/Ti	Produktividad g/g Ti	Solubles Xileno % en peso
	TEA/EA	TEA/Ti			
1	1.8	62	0	36,000(a)	6,3
2	1.8	47	67	150,000	8,3
3	1.6	54	0	30,400	11,5
4	1.6	57	75	79,000	8,7
5	2.8	86	0	115,000	5,5
6	2.8	99	14	174,000	8,1
7	2.8	79	0	91,000	4,8
8	2.8	91	24	115,000	4,8
9	2.8	109	80	65,000	8,8
10	2.8	106	41	201,000	6,5

Notas:

- a. Esta tanda se realiza a una temperatura de 140°F (60°C). Todas las demás a 150°F (66°C).
- b. Cuando se utiliza DEAC en esta y las subsiguientes tandas se trata del cuarto componente catalizador.
- c. Se utiliza C₃ para apreciar el propileno líquido.

Orden de carga de los componentes de catalizador
 Se mezclan el primero, segundo y tercer componentes a temperatura ambiente y la mezcla se carga en el reactor a 140°F (60°C).

Se carga el primer componente, DEAC(b), C₃(c), luego se mezclan el segundo y tercer componentes lavados con C₃.

Se cargan todos los compuestos (premezclados a temperatura ambiente) en el reactor a una temperatura de 150°F (66°C).

Lo mismo que anteriormente.

Se carga el primer componente y luego se lava con la mezcla del segundo y tercer componente con C₃.

Se carga el primer componente, DEAC y algo de C₃, y luego se mezclan el segundo y tercer componentes.

Se carga la mezcla del segundo y tercer componentes y algo de C₃, y se lava con el primer componente.

Igual que anteriormente excepto que la mezcla del segundo y tercer componentes se premezcla con DEAC.

Se carga DEAC, el primer componente, el segundo componente y el tercer componente a una temperatura de 150°F (66°C).

Se carga DEAC, el primer componente y algo de C₃, a una temperatura de 80°F (27°C) y luego la mezcla del segundo y tercer componentes con C₃ a una temperatura de 130°F (54°C).

T A B L A III

Polimerización de Propileno

	<u>Tanda No.</u>	<u>Relación Molar</u>			<u>Productividad g/g Ti</u>	<u>Solubl % e</u>
		<u>TEA/EA</u>	<u>TEA/Ti</u>	<u>DEAC/Ti</u>		
5	1	1,8	62	0	36,000 ^(a)	
	2	1.8	47	67	150,000	
10	3	1.6	54	0	30,400	1
	4	1.6	57	75	79,000	
	5	2.8	86	0	115,000	
15	6	2.8	99	14	174,000	
	7	2.8	79	0	91,000	
	8	2.8	91	24	115,000	
20	9	2.8	109	80	65,000	
	10	2.8	106	41	201,000	

Notas:

- 25 a. Esta tanda se realiza a una temperatura de 140° F (60° C). Todas :
 b. Cuando se utiliza DEAC en esta y las subsiguientes tandas se tra
 c. Se utiliza C₃⁼ para apreciar el propileno líquido.



III

Propileno

Solubles Xileno
% en peso

Orden de carga de los componentes de catalizador

- | | |
|------|--|
| 6,3 | Se mezclan el primero, segundo y tercero componentes a temperatura ambiente y la mezcla se carga en el reactor a 140°F (60°C). |
| 8,3 | Se carga el primer componente, DEAC ^(b) , C ₃ ^{=(c)} , luego se mezclan el segundo y tercer componentes lavados con C ₃ ⁼ |
| 11,5 | Se cargan todos los compuestos (premezclados a temperatura ambiente) en el reactor a una temperatura de 150°F (66°C). |
| 8,7 | Lo mismo que anteriormente. |
| 5,5 | Se carga el primer componente y luego se lava con la mezcla del segundo y tercer componente con C ₃ ⁼ . |
| 8,1 | Se carga el primer componente, DEAC y algo de C ₃ ⁼ , y luego se mezclan el segundo y tercer componentes. |
| 4,8 | Se carga la mezcla del segundo y tercer componentes y algo de C ₃ ⁼ , y se lava con el primer componente. |
| 4,8 | Igual que anteriormente excepto que la mezcla del segundo y tercer componentes se premezcla con DEAC. |
| 8,8 | Se carga DEAC, el primer componente, el segundo componente y el tercer componente a una temperatura de 150°F (66°C). |
| 6,5 | Se carga DEAC, el primer componente y algo de C ₃ ⁼ , a una temperatura de 80°F (27°C) y luego la mezcla del segundo y tercer componentes con C ₃ ⁼ a una temperatura de 130°F (54°C). |

Todas las demás a 150°F (66°C)

se trata del cuarto componente catalizador.



- [Todo aquello que sea accesorio en la realización
del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificacio-
nes y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas uti-
lizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como
5 de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor
convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particula-
ridades características.

La solicitante se reserva el derecho de obtención
de los oportunos Certificados de Adición complementarios por
10 las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera
aconsejar la práctica.

15

20

25

30 [



REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización mediante mezcla de :
un primer componente que resulta de la mezcla de (1) un compuesto de titanio halogenado bivalente, trivalente o tetravalente, (2) un compuesto orgánico denominado base de Lewis y (3) un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en dihaluros de magnesio y manganeso; un segundo componente seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos trialquilaluminio y organoaluminio con dos o más átomos de aluminio ligados entre sí por un átomo de oxígeno o nitrógeno; y un tercer componente que es una base de Lewis, caracterizado por la adición de un cuarto componente que se trata de un monohaluro de organoaluminio representado por la fórmula general AlR_2X donde los grupos R representan radicales alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, siendo los grupos R iguales o diferentes, y X representa un átomo de halógeno.

2). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicación 1), caracterizado porque para formar dicho primer componente se utiliza un tetrahaluro de titanio y un dihaluro de magnesio.

3). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicaciones 1) ó 2) caracterizado porque dicho segundo componente es un compuesto trialquilaluminio con grupos alquilo de 1 a 12 átomos de carbono y éstos son iguales o diferentes.

4). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado porque las bases de



2

- [Lewis para dicho primer componente y dicho tercer componente
están seleccionados entre el grupo consistente en aminas,
amidas, éteres, ésteres, cetonas, nitrilos y fosfinas, y di-
chas bases de Lewis para el primer y tercer componentes son
5 iguales o diferentes.

5). Procedimiento para la preparación de un cata-
lizador de polimerización, según una cualquiera de las rei-
vindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho cuarto
componente se encuentra seleccionado entre el grupo consis-
10 tente en monocloruros de organoaluminio y monobromuros de
organoaluminio.

6). Procedimiento para la preparación de un cata-
lizador de polimerización, según una cualquiera de las rei-
vindicaciones anteriores, caracterizado porque el tetraclo-
15 ruro de titanio y el dicloruro de magnesio se mezclan para
formar dicho primer componente.

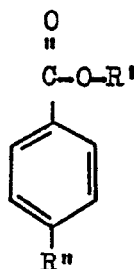
7). Procedimiento para la preparación de un cata-
lizador de polimerización, según una cualquiera de las rei-
vindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho segun-
20 do componente es trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-n-
propilaluminio, triisobutilaluminio, tri(2-etilhexil)alumi-
nio, dimetiletaluminio, tri-n-amilaluminio, tri-n-dodecila-
luminio o una mezcla de dos o más de los mismos.

8). Procedimiento para la preparación de un cata-
25 lizador de polimerización, según una cualquiera de las rei-
vindicaciones anteriores, caracterizado porque la base de
Lewis para dicho primer componente es un éster representado
por la fórmula :

Handwritten signature or initials.

30

[~~_____~~
~~_____~~]



5 donde R' representa grupos alquilo que tienen de 1 á 4 átomos de carbono y R'' representa radicales monovalentes seleccionados entre el grupo consistente en -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR', -OOCR, -SH, -NH₂, -NR'₂, -NHCOR', NO₂, -CN, -CHO, -COR', -COOR', -CONH₂, CONR'₂, -SO₂R', -CF₃, e hidrógeno.

10 9). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicación 8), caracterizado porque las bases de Lewis están seleccionadas entre el grupo consistente en benzoato de etilo, anisato de etilo, p-dimetilaminobenzoato de etilo, p-fluorobenzoato de etilo, p-cianobenzoato de etilo, metilbenzoato, p-dietilaminobenzoato de isopropilo, p-fluorobenzoato de butilo, n-propil-p-cianobenzoato, p-trifluormetilbenzoato de etilo, p-hidroxibenzoato de metilo, p-metoxicarbonilbenzoato de etilo, p-acetilbenzoato de metilo, p-formilbenzoato de isopropilo, p-nitrobenzoato de metilo, p-carbamoilbenzoato de etilo, p-mercaptobenzoato de metilo y mezclas de los mismos.

20 10). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según una cualquiera de las reivindicaciones 5) á 9), caracterizado porque el cuarto componente es cloruro de dietilaluminio.

25 11). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade un material orgánico sólido que es inerte a los componentes ca-

30



- [talizadores al catalizador como una parte de dicho primer componente.]

12). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicación 11), caracterizado porque dicho material orgánico sólido está seleccionado entre el grupo consistente en materiales poliméricos de bajo peso molecular.

13). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicación 12), caracterizado porque el material orgánico sólido está seleccionado entre el grupo consistente en dureno, antraceno, hexaclorobenceno, p-diclorobenceno, naftaleno, poliviniltolueno, policarbonato, polietileno, polipropileno, poliestireno, polimetilmetacrilato y mezclas de los mismos.

14). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que dicho primer componente comprende del 35 al 65% en peso de dihaluro de magnesio o manganeso, del 10 al 60% en peso de material orgánico inerte sólido y del 5 al 25% en peso del compuesto de titanio combinado y la base de Lewis y la relación molar del compuesto de titanio respecto a la base de Lewis se encuentra comprendida dentro de la gama de 0,7 : 1 á 1,3 : 1; en donde la relación molar de dicho segundo componente respecto a dicho tercer componente se encuentra comprendida dentro de la gama de 1 : 1 á 8 : 1; y en donde la relación molar del compuesto de aluminio del segundo componente respecto al compuesto de titanio de dicho primer componente se encuentra comprendida dentro de la gama de 1 : 1 á 150 : 1; caracterizado porque la relación molar del cuarto componente

Handwritten signature or initials.



- [respecto al compuesto de titanio de dicho primer componente se encuentra comprendida dentro de la gama de 0,5 : 1 á 200 : 1.

5 15). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicación 14), caracterizado porque la relación molar del segundo componente respecto al compuesto de titanio del primer componente se encuentra dentro de la gama comprendida de 25 : 1 á 125 : 1; y
10 la relación molar del cuarto componente respecto al compuesto de titanio del primer componente se encuentra dentro de la gama comprendida de 2 : 1 á 150 : 1.

15 16). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de los componentes se realiza a una temperatura dentro de la gama de -84° á $+ 27^{\circ}$ C.

20 17). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, caracterizado porque el dicho catalizador preparado de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, es utilizado preferentemente para polimerizar una o más alfa-olefinas que tienen de 2 á 6 átomos de carbono por molécula.

25 18). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, de acuerdo con la reivindicación 17), caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo a una temperatura que se encuentra comprendida dentro de la gama de $15,5$ á 100° C y a una presión suficiente para mantener la mezcla de reacción substancialmente en la fase líquida.

30 19). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según las reivindicaciones 17) ó



r 2

18), caracterizado porque la olefina es propileno.

20). Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización, según la reivindicación 19), caracterizado porque la temperatura de la polimerización se encuentra dentro de la gama comprendida de 24 á 80º C.

21). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de veintinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 2 de Julio de 1.976.

P. A.

Modestia Polo
P. P.

5
10
15
20
25
30