



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO	449656	(12) A1
	(21)		
	(22) FECHA DE PRESENTACION		

(Case F.2151)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
26217 A/75	9 Julio 1975	Italia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS"

(71) SOLICITANTE (ES)
MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia)

(72) INVENTOR (ES)
Umberto Giannini - Enrico ALBIZZATI - Sandro PARODI

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

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

### MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de nuevos catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas y a su empleo en la polimerización y copolimerización de etileno y/o alfa-olefinas.

5.

Se conoce como polimerizar etileno y alfa-olefinas con catalizadores obtenidos de sales de metales de transición y compuestos metalorgánicos de elementos pertenecientes a los grupos I, II y III de la Tabla Periódica y, preferentemente, compuestos de aluminio.

10.

Se conoce también el polimerizar etileno y alfa-olefinas, obteniendo rendimientos muy elevados, con catalizadores preparados a partir de compuestos metalorgánicos de elementos pertenecientes a los grupos I, II y III de la Tabla Periódica y, preferentemente de aluminio, y a partir de producto de reacción de compuestos de titanio y compuestos de magnesio.

15.

Los compuestos metalorgánicos de aluminio utilizados en estas polimerizaciones son trialquilos de aluminio y haluros de dialquil-aluminio.

20.

Asimismo, se ha descrito en ciertas ocasiones, de forma genérica, la utilización en calidad de componentes catalíticos, de compuestos metalorgánicos de aluminio del tipo  $R_2 AlOR'$  o  $R (OR')_2$ ; sin embargo, los catalizadores que contienen compuestos tales como  $R_2 AlOR'$  en calidad de componente metalorgánico son totalmente inactivos o exhiben una actividad, muy baja, solo a temperaturas elevadas, en cualquier caso a temperaturas superiores a  $100^{\circ}C$ .

25.

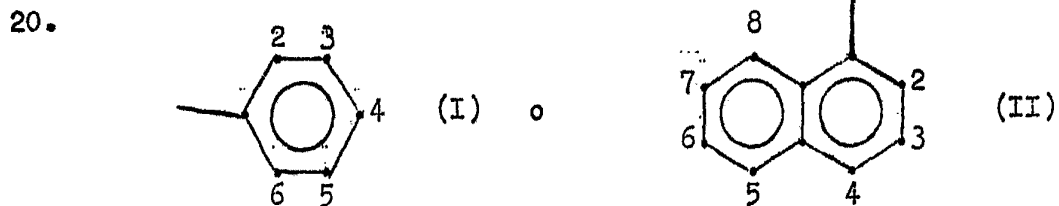
Algunos ejemplos de estos compuestos metalorgánicos

de aluminio son aquellos en donde, en la fórmula antes citada, R' es un radical alquílico como metilo, etilo, propilo, etc., o un radical arílico como el fenilo.

5. Los compuestos del tipo  $R(Al(OR')_2)$  dan lugar a catalizadores totalmente inactivos aún a temperaturas elevadas.

- Ahora se ha descubierto sorprendentemente, y esta es una de las características principales del presente invento, que eligiendo de forma apropiada el grupo R" es posible obtener compuestos del tipo  $R_2Al OR''$  y/o  $R Al(OR'')_2$  que, mediante reacción con metales de transición, proporcionan catalizadores que exhiben una actividad en la polimerización y copolimerización de olefinas, y en particular de etileno y/o alfa-olefinas, similar a la que presentan los trialquilos de aluminio a las temperaturas normalmente utilizadas en los procedimientos industriales.
- 10.
- 15.

En los compuestos  $R_2Al OR''$  o  $RAl(OR'')_2$ , los radicales R son grupos alquílicos que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, mientras que R" tiene una de las estructuras siguientes (I) o (II)



25. en donde en la posición 2 y 6 de la estructura (I) y en la posición 2, opcionalmente también en la posición 8, de la estructura (II) se encuentran presentes radicales, de los que uno, por lo menos, es apto para proporcionar una obstaculización estérica superior a la del grupo  $-C_2H_5$ , siendo el otro

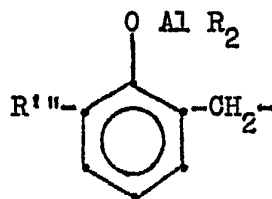
radical, de preferencia, un alquilo, como metilo, etilo, propilo y similares, o un arilo como el fenilo.

5. Los radicales con un impedimento estérico superior al del grupo  $-C_2H_5$ , que se encuentran presentes en las posiciones antes indicadas, son por lo general radicales alquílicos, de preferencia alquilos ramificados, conteniendo 3 o mas átomos de carbono.

Ejemplos de estos radicales son:  $i.C_3H_7$ ,  $t.C_4H_9$ ,  $i.C_4H_9$ , isoamilo, neopentilo y similares.

10. Otros ejemplos de radicales con obstaculización estérica, que pueden hallarse presentes en particular en las posiciones 2 y/o 6 de la estructura (I), son los definidos con la fórmula siguientes:

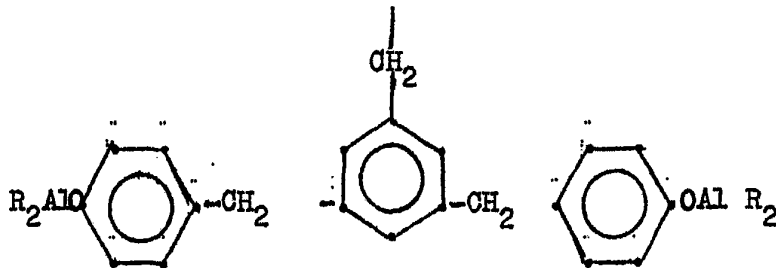
15.



20. en donde R tiene el significado antes indicado y  $R''$  es un radical con una obstaculización estérica superior a la del grupo  $-C_2H_5$ .

25. En las posiciones 3, 4 y 5 (estructura I) y en las posiciones 3, 4, 5, 6 y 7 (estructura II), pueden hallarse presentes, en calidad de substituyentes, átomos o grupos no reactivos con los compuestos de aluminio-alquilo; algunos ejemplos de estos substituyentes son: átomos de halógeno, grupos de alquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo.

En particular, en la posición 4 de la estructura (I), el substituyente puede estar constituido por el grupo



5.

en donde R tiene el significado antes indicado.

Los compuestos  $R_2AlOR''$  pueden prepararse, según métodos conocidos, a partir de los compuestos  $AlR_3$  y  $R''OH$ , que se hacen reaccionar, por lo general, según la reacción siguiente

10.

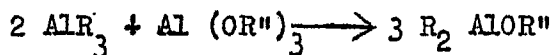


Esta reacción puede llevarse a cabo, convenientemente, en un disolvente hidrocarbúrico, operando a la temperatura del ambiente o superior.

15.

Otro método preferido de preparar los compuestos  $R_2AlOR''$  consiste en hacer reaccionar  $AlR_3$  con  $Al(OR'')_3$ , según la estequiometría siguiente

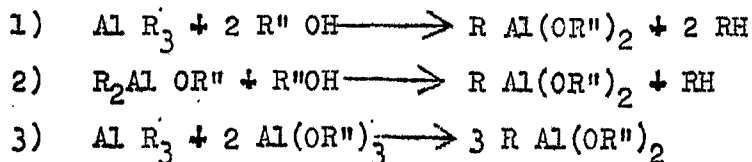
20.



operando también en este caso a la temperatura del ambiente o superior.

Los compuestos del tipo  $RAl(OR'')_2$  pueden prepararse también siguiendo métodos conocidos, según una de estas reacciones:

25.

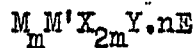


operando a la temperatura del ambiente o superior.

- Según ya se ha indicado, los compuestos del tipo  $R_2Al OR''$  o  $R Al(OR'')_2$  forman, mediante reacción con componentes catalíticos que comprenden un compuesto de los metales de transición, catalizadores apropiados para la polimerización de olefinas, en particular de etileno y/o alfa-olefinas, como propileno, buteno-1, 1-metil-penteno-1 y similares. En la polimerización de propileno, para aumentar la estereoespecificidad del catalizador, pueden acomplejarse parcialmente los compuestos metalorgánicos de aluminio del tipo antes indicado  $R_2Al(OR'')$  y  $R Al(OR'')_2$  con compuestos donadores de electrones del tipo descrito, por ejemplo, en la patente italiana nº 932438 de la peticionaria.
- 5.
- 10.

- Los componentes catalíticos que comprenden un compuesto de los metales de transición pueden estar constituidos por los mismos compuestos de los metales de transición, en particular por compuestos halogenados de titanio ( $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$  halo-alcoholatos de titanio, etc), por alcoholatos de titanio, haluros de vanadio o zirconio ( $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $ZrCl_4$ , etc.) y por otros compuestos similares.
- 15.
- 20.

Los compuestos de los metales de transición pueden utilizarse también en forma de complejos, como los de la fórmula general



25. en donde:
- M = Mg, Mn y/o Ca;
- m = un número variable entre 0,5 y 2;
- M' = Ti, V y/o Zr;
- X = Cl, Br o J;

Y = uno o mas átomos o grupos iguales o distintos entre si elegidos entre átomos de halógeno, átomos de halógeno y contemporáneamente átomos de oxígeno,

5.  $-NR_2, -OR, -SR, OO-R, -OS-R$  (R = un radical hidrocarbúrico, en particular un alquilo, arilo, cicloalquilo o aralquilo), anión acetilacetato, anión acetilacetato y contemporáneamente átomos de oxígeno; estando presentes dichos grupos o átomos

10. en un número tal que satisfaga la valencia de M';

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

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

15. a) ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos;  
b) alcoholes;  
c) éteres;  
d) aminas;  
e) ésteres de ácido carbónico;  
f) nitrilos;  
20. g) ésteres de ácido fosfórico y fosforoso y oxí-cloruro de fósforo.

25. En la fórmula antes expuesta, una parte de Ti, V y/o Zr puede substituirse por Al en una cantidad tal que la relación atómica entre Al y los otros metales oscile entre 0,1:1 y 2:1.

Estos complejos y el método de prepararlos se describen en la solicitud de patente italiana 21815 A/75 a nombre de la peticionaria.

En calidad de componentes de catalizador que com-

- prenden un compuesto de los metales de transición es posible utilizar también productos sólidos que contengan, además del metal de transición, también magnesio y un halógeno, elegido entre cloro y bromo, y que se caracterizan, por lo menos, por un área superficial superior a  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  o por un espectro a los rayos X mostrando un halo, cuyo máximo de intensidad se encuentra a una distancia reticular  $d$  comprendida entre  $2,43$  y  $3,20 \text{ \AA}$ , cuando el componente catalítico contiene cloro, en una relación  $\text{Cl}/\text{Me} \gg 1$ ; por el contrario, cuando el componente catalítico contiene bromo en una relación  $\text{Br}/\text{Mg} \gg 1$ , el halo se encuentra a una distancia  $d$  comprendida entre  $2,80$  y  $3,25 \text{ \AA}$ .

- Los componentes catalíticos que contienen un metal de transición, magnesio y un halógeno (cloro y/o bromo) pueden prepararse según diversos métodos. Un método preferido consiste en someter una mezcla que comprende un metal de transición y cloruro o bromuro de magnesio anhidro a un tratamiento de molturación, por lo menos hasta que el área superficial resulta superior a  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  o hasta que aparece, en el espectro a los rayos X del producto molturado, un halo, cuyo máximo de intensidad se encuentra en una de las gamas antes expuestas.

- Como alternativa, los componentes catalíticos que contienen el metal de transición, magnesio y halógeno pueden prepararse también haciendo reaccionar un compuesto líquido halogenado del metal de transición con un compuesto oxigenado de magnesio tal como, por ejemplo,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg(OH)Cl}$ , carbonato de magnesio,  $\text{MgX(OR)}$ , en donde X es halógeno y R es un radical alquílico o arílico que contiene de 1 a 15 átomos

de carbono.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia o no de un diluyente hidrocarbúrico inerte, a una temperatura comprendida, generalmente, entre 20 y 150°C.

5. El componente catalítico que contiene el metal de transición puede prepararse también haciendo reaccionar un compuesto halogenado líquido del metal de transición con un complejo de magnesio del tipo  $MgX_2 \cdot nD$ , en donde X es cloro, o bromo, D es una molécula de agua, de un alcohol o de un compuesto donador de electrones elegido, por ejemplo, entre los éteres, aminas, ésteres, nitrilos y otros compuestos análogos.

En este caso la reacción se lleva a cabo en presencia de un exceso de compuesto de metal de transición.

15. En todas estas preparaciones es preferible utilizar, en calidad de compuestos de metales de transición, compuestos halogenados de titanio, vanadio o zirconio, elegidos en particular entre  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$  halo-alcoholatos de titanio,  $ZrCl_4$  y otros compuestos similares.

20. La utilización de los compuestos del tipo  $R_2AlOR''$  o  $RAl(OR'')_2$  ofrece, con respecto a los trialquilos de aluminio, las ventajas siguientes:

- 1) los compuestos de conformidad con este invento son menos reactivos que los aluminio-trialquilos frente al oxígeno y, por consiguiente, exhiben un menor grado de peligrosidad, ya que son, al contrario que los aluminio-trialquilos, ininflamables;
25. 2) el compuesto  $R''OH$ , utilizado de preferencia para preparar  $R_2AlOR''$  o  $RAl(OR'')_2$ , puede ser un agente

5. antioxidante fenólico, del tipo que se adiciona generalmente como aditivo al polímero, después de su socado y antes del proceso de estirado (extrusión, granulación), en los procedimientos de producción de las actuales poliisobutinas. Esta última operación permite un contacto íntimo del polímero con el aditivo de modo que se permite que efectúe de forma eficaz su acción estabilizante.
10. 3) en las instalaciones modernas para la polimerización de olefinas existe la tendencia a obtener, ya durante la polimerización, el polímero en forma de partículas esféricas o esferoidales, que pueden utilizarse directamente por los usuarios, evitando de este modo la gravosa operación de estirado y poletización.
20. Sin embargo, en este caso, resulta bastante difícil hacer que el agente estabilizante se mezcle tan íntimamente con el polímero de modo que se obtenga una estabilización satisfactoria.
20. Cuando se utiliza un compuesto del tipo  $R_2Al OR''$  o  $R Al(OR'')_2$  citado anteriormente en calidad de componente metalorgánico del catalizador; cuando al final de la polimerización se desactiva el catalizador, por ejemplo con vapor, el compuesto  $R''OH$ , que se ha formado mediante hidrólisis del compuesto metalorgánico de aluminio, permanece íntimamente mezclado con el polímero, pudiendo de este modo ejercer eficazmente su acción estabilizadora;
25. 4) en la polimerización de olefinas en fase gaseosa o sea, llevada a cabo generalmente según la técnica

de lecho fluido, es absolutamente necesario conducir repetidamente un intenso fluido de olefina a través del lecho fluido para soparar el calor de reacción, para alimentar el monómero y para obtener una buena fluidización.

5.

Por consiguiente resulta necesario sustituir continuamente los compuestos metalorgánicos de aluminio que participan en la catalisis y que presentan, por lo general, una tensión de vapor inapreciable a la temperatura de polimerización, por lo que dichos compuestos quedan atrapados por la corriente de gas fluidificante.

10.

La acumulación de compuestos metalorgánicos de aluminio en el circuito de reciclo de gas representa además una fuente de peligro debido a su inflamabilidad.

15.

La utilización de los compuestos metalorgánicos del tipo  $R_2AlOR''$  o  $RAl(OR'')_2$  elimina totalmente dicho inconveniente, ya que estos compuestos se encuentran generalmente en estado sólido y exhiben una tensión de vapor prácticamente inapreciable;

20.

5) por último, el empleo de compuestos metalorgánicos sólidos de aluminio del tipo  $R_2AlOR''$  o  $RAl(OR'')_2$  impide, durante la polimerización de olefinas en fase gaseosa, la aglomeración de las partículas de polímero debido a la pegajosidad producida por la presencia de los compuestos de aluminio-alquilo generalmente utilizados, que son líquidos en las condiciones de polimerización.

25.

La polimerización de olefinas y de etileno y/o alfa-

-refinas en particular con los catalizadores preparados según este invento, a partir de los compuestos del tipo  $R_2 Al OR''$  o  $R Al(OR'')_2$ , se lleva a cabo, por lo general, según métodos conocidos, operando en fase gaseosa o en fase líquida, en presencia o no de un diluyente hidrocarbúrico inerte.

5.

La temperatura de polimerización está comprendida, por lo general, entre 0 y 120°C, de preferencia entre 50 y 90°C.

La relación Al/metal de transición puede variar dentro de una amplia gama; de cualquier modo es preferible operar con una relación comprendida entre 5 y 100.000.

10.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el presente invento sin que ello implique limitación del mismo.

15. EJEMPLO 1.

Se disolvieron 14 cc de  $Al (C_2H_5)_3$  (100 m.moles) en 25 cc de n-heptano anhidro y desaireado; se instiló durante 2 horas en la solución obtenida una solución de 22 g (100 m/moles) de BHT (2,6-ditercibutil-paracresol).

20.

Luego se calentó a 90°C hasta que terminó la reacción, obteniéndose de este modo una solución 1 M. de  $(C_2H_5)_2 Al-2,6-ditercibutil-para-cresoxi [(C_2H_5)_2 Al DBC]$ .

25.

En una autoclave de polimerización de acero inoxidable, con una capacidad de 3 litros, equipada con agitador de ancla y calentada a 85°C, se introdujeron 22,6 mg de un componente catalítico, preparado mediante la comulturación en seco, en un molino de bolas, de  $Cl_3TiOCH_3$  y  $MgCl_2$  anhidro en relación tal que se obtuviera un contenido de titanio del 5,3% en peso y exhibiendo, bajo análisis de rayos X,

un espectro con un halo con su máximo de intensidad a una distancia reticular comprendida entre 2,43 y 3,20 Å, junto con 8 cc de la solución antes citada conteniendo el compuesto de aluminio y junto con 1000 cc de n-heptano anhidro y desulfurado.

5.

Se introdujo hidrógeno (7 atm.) y etileno (6 atm.) hasta alcanzar una presión total de 13 atm., que se mantuvo constante durante la polimerización mediante la alimentación de etileno de forma continua.

10.

La polimerización se dotuvo al cabo de 4 horas, se separó el polímero obtenido mediante filtración y se secó, obteniéndose de este modo 230 g de polietileno (194.000 g de polímero/g de titanio), con una viscosidad inherente de 1,6 dl/g.

15.

La prueba se repitió utilizando 18 mg de componente catalítico (conteniendo titanio y magnesio) y utilizando 8 m.moles de una solución en n-heptano de  $(C_2H_5)_2AlOC_6H_5$  en calidad de co-catalizador: en este caso solo se obtuvieron vestigios de polietileno.

20.

Este hecho de muestra que los componentes catalíticos del tipo  $R_2Al OR''$ , en donde  $R''$  es un radical fenilico que en las posiciones 2 y/o 6 no comporta substituyentes con impedimento estérico superior al del  $-C_2H_5$ , son prácticamente inactivos.

25.

EJEMPLO 2.

Se repitió el ejemplo 1 utilizando 24 mg de un componente catalítico preparado mediante comulturación en seco, en un molino de bolas de acero, de  $TiCl_4$  y  $MgCl_2$  anhidro en

una relación tal que se obtuviera un contenido de titanio del 3,9% en peso.

5. De este modo se obtuvieron 390 mg de polietileno (420.000 g de polímero / g de titanio), con una viscosidad inherente de 1,55 dl/g.

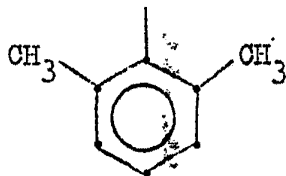
EJEMPLO 3.

Se repitió el ejemplo 2 utilizando 9,4 mg de componente catalítico y a partir de una mezcla gaseosa constituida por 9 atm. de etileno y 4 atm. de hidrógeno.

10. De este modo se obtuvieron 280 g de polietileno (760.000 g de polímero/g de titanio), con una viscosidad inherente de 2,55 dl/g.

A título comparativo se preparó en calidad de co-catalizador un compuesto del tipo  $(C_2H_5)_2Al OR''$ , en donde

15. R'' es



20. (2-6 dimetilfenilo).

Para este fin se instilaron 1,22 g de 2,6-dimetilfenol (10 m.moles), disuelto en 20 cc de n-heptano, en 1,4 cc de  $Al(C_2H_5)_3$  (10. m.moles). Se calentó luego a 80°C hasta que terminó la reacción.

25. A continuación se repitió la prueba de polimerización antes descrita (ejemplo 3), utilizando 20 g de componente catalítico (conteniendo titanio y magnesio) y la solución del compuesto  $R_2Al OR''$  indicado anteriormente: sin embargo, en este caso solo se obtuvieron 2 g de polietileno.

Siempre a título comparativo, se prepararon en cantidad de co-catalizador, un compuesto del tipo  $(C_2H_5)_2AlOR''$ , en donde R'' es



(2-tercibutil-fenilo).

10. Para este fin se instiló 1,53 cc (0 m.moles) de 2-tercibutil-fenol, diluido con n-heptano hasta 20 cc, en 1,4 cc de  $Al(C_2H_5)_3$  (10 m.moles). Luego se calentó a 80°C hasta terminar la reacción. Se repitió la prueba de polimerización antes descrita (ejemplo 3) utilizando 16 mg de componente catalítico (conteniendo titanio y magnesio) y la solución del compuesto  $R_2Al OR''$  previamente expuesto solo se
15. obtuvieron 3,5 g de polietileno.

Estas dos pruebas comparativas confirman, de modo inequívoco que cuando en la posición 2 y/o 6 de los radicales R'' de los compuestos del tipo  $R_2Al OR''$



25. no se encuentra presente por lo menos un grupo substituyente con impedimento estérico superior al del grupo  $-C_2H_5$ , o cuando una de las posiciones 2 y 6 no contiene substituyentes, los catalizadores que se obtienen son prácticamente ineficaces.

EJEMPLO 4.

- En una autoclave de polimerización de acero inoxidable, con una capacidad de 1000 cc, equipada con agitador de ancla y calentada a 60°C, donde se habían introducido previamente 0,15 atm. de hidrógeno, se introdujeron 99,4 mg de un componente catalítico, preparado mediante comulturación en seco de  $TiCl_4$ -etilbenzoato y  $MgCl_2$  anhidro, en una relación tal que se obtuviera un contenido de titanio del 5% en peso y exhibiendo, bajo análisis rayos X, un espectro similar al del componente catalítico del ejemplo 1, junto con 6 cc de la solución de  $(C_2H_5)_2Al(DEC)$ , preparada según el ejemplo 1, y con 350 cc de n-heptano anhidro desulfurado. A continuación se alimentó propileno en la autoclave hasta alcanzar una presión total de 5 atm., que se mantuvo constante durante la polimerización, alimentando de forma continua propileno. Al cabo de 2 horas y 30 minutos se interrumpió la polimerización: el propileno así obtenido, aislado mediante tratamiento con metanol y acetona, ascendió a 435 g (88.000 g de polímero/g de titanio). El polímero exhibió una viscosidad inherente de 1,67 dl/g y un residuo a la extracción con heptano hirviente (36 horas en un aparato Kumagawa) del 54,5%.

EJEMPLO 5.

- Se diluyó hasta 50 cc con n-heptano 6 cc de una solución de  $(C_2H_5)_2Al(DEC)$ , preparada como en el ejemplo 1, y se hizo reaccionar con 162 mg de para-anisato etílico durante 10 minutos a 25°C. Utilizando 96 mg de un componente catalítico (conteniendo titanio y magnesio) como el del ejemplo 4, y la solución de  $(C_2H_5)_2Al(DEC)$  como co-catalizador, después de una polimerización de 5 horas bajo las condiciones

del ejemplo 4, se obtuvieron 105 g de polipropileno (22.000 g de polímero/g de titanio), con una viscosidad inherente de 2,13 dl/g y un residuo a la extracción con heptano del 89,6%.

EJEMPLO 6.

5. Se instiló una solución de 11 g (50 m.moles) de BHT (2,6-di-tercibutil-paracresol) en 60 cc de n-heptano anhidro desaireado con 12,6 cc (50 m.moles) de  $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$  durante 2 horas. Se calentó a 90°C hasta terminada la reacción. De este modo se obtuvo una solución 0,8M de  $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{DBC})$ .
10. Se repitió el ejemplo 4, utilizando 47,4 mg de componente catalítico (conteniendo titanio y magnesio) y 7 cc de la solución del compuesto  $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{DBC})$  en calidad de co-catalizador. Al cabo de una polimerización de 5 horas a 80°C se obtuvieron 61 g de polipropileno (26.000 g de polímero/g de titanio), con una viscosidad inherente de 1,11 dl/g y un residuo a la extracción con heptano del 70,5%.
- 15.

EJEMPLO 7.

- Una autoclave de acero inoxidable, con una capacidad de 3000 cc, equipada con agitador de ancla, se alimentó con unos 50 g de polipropileno en polvo perfectamente seco, junto con 5 mg de componente catalítico, preparado mediante comolituración en seco de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{MgCl}_2$  anhidro en una relación tal que se obtuviera un contenido de titanio de 3,9% en peso, así como con 8 m.moles de una solución de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{DBC})$ , preparada como en el ejemplo 1 y diluida hasta 50 cc con n-heptano. Después de evaporarse el disolvente mediante calentamiento hasta 80°C se introdujeron en la autoclave 0,5 atm. de hidrógeno y etileno hasta alcanzar una presión total de 15 atm. Se mantuvo constante la presión
- 20.
- 25.

durante la polimerización alimentando de forma continua etileno. Se interrumpió la polimerización al cabo de 2 horas y se obtuvieron 100 g de polietileno (500.000 g de polímero/g de titanio).

5. EJEMPLO 8.

Se disolvieron 1,39 cc de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (10 m.moles) en 22 cc de n-heptano anhidro desaireado y se le instiló, durante 1 hora, una solución de 1,78 g (10 m.moles) de 2-terciobutil-4,6-dimetil-fenol en 27 cc de n-heptano. Luego se calentó hasta 80°C hasta terminar la reacción.

10.

Se repitió el ejemplo 3, utilizando 20 mg de componente catalítico y la solución desecada en calidad de co-catalizador. De este modo se obtuvieron 98 g de polietileno (125.000 g de polímero/g de titanio).

15. EJEMPLO 9.

Se instilaron 2 g (10 m.moles) de 2,6-diterciobutil-fenol, disueltos en 50 cc de n-heptano, en 1,4 cc de  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (10 m.moles) diluido hasta 20 cc con n-heptano anhidro y desaireado.

20.

Se calentó a 80°C hasta terminar la reacción. Se repitió el ejemplo 3 utilizando 21 mg del componente catalítico y la solución anteriormente descrita en calidad de co-catalizador, obteniéndose de este modo 240 g de polietileno (288.000 g de polímero/g de titanio).

25. EJEMPLO 10.

Se instilaron 20 m.moles de 2,6-di-terciobutil-pa-racresol, disuelto en 20 cc de n-heptano anhidro desaireado, en 20 cc de una solución preparada según el ejemplo 1 (conteniendo  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al DBC}$ ).

Se diluyó el conjunto hasta 100 cc con n-heptano y se calentó a 90°C hasta terminada la reacción, obteniéndose de este modo un compuesto del tipo  $R Al(OR'')_2$  y, más particularmente,  $R Al(DBC)_2$ , en donde DBC = 2,6-ditercibutil-paracresoxi.

5.

Se repitió el ejemplo 3 utilizando 19 mg de componente catalítico y utilizando 80 cc de la solución anteriormente descrita en calidad de co-catalizador. De este modo se obtuvieron 60 g de polietileno (81.000 g de polímero/g de titanio).

10.

= . =

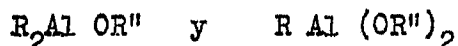
#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud italiana nº 25217 A/75 de fecha 9 de Julio de 1975.

15.

1. Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, caracterizado porque comprende hacer reaccionar por lo menos un compuesto de un metal de transición con un compuesto metalorgánico de aluminio que tiene la estructura definida por una de las fórmulas siguientes:

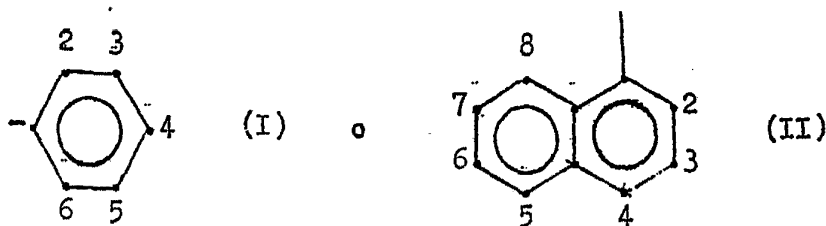
20.



on donde

25.

R son radicales alquílicos que contienen de 1 a 12 átomos de carbono y R'' puede tener una de las estructuras (I) o (II) siguientes



5.

10.

15.

en donde en la posición 2 y 6 de la estructura (I) y en la posición 2, opcionalmente también en la posición 8, de la estructura (II) se encuentran presentes radicales, uno de los cuales, por lo menos, es apto para proporcionar un impedimento estérico superior a la del grupo  $-C_2H_5$ , siendo el otro radical, de preferencia, un alquilo, tal como metilo, etilo, propilo y similares o un arilo como el fenilo.

20.

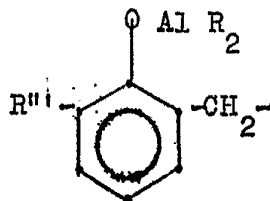
2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los radicales que tienen un impedimento estérico superior al del grupo  $C_2H_5$  son radicales alquílicos, de preferencia ramificados, conteniendo 3 o mas átomos de carbono.

3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque dichos radicales se eligen entre  $i-C_3H_7$ ,  $t-C_4H_9$ ,  $i-C_4H_9$ , isoemilo y neopentilo.

25.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en las posiciones 2 y/o 6 de la estructura (I) se encuentran presentes radicales que tienen la fórmula

---



5.

en cuya fórmula R es un radical alquílico que contiene de 1 a 12 átomos de carbono y R'' es un radical que tiene un impedimento estérico superior al del grupo -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y en particular un alquilo, de preferencia ramificado, conteniendo 3 o más átomos de carbono.

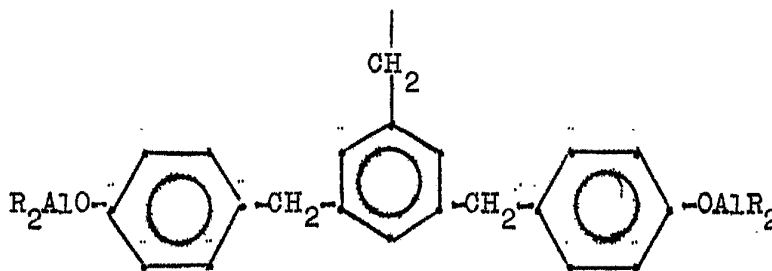
10.

5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en las posiciones 3, 4 y 5 (estructura I) y en las posiciones 3, 4, 5, 6 y 7 (estructura II) pueden estar presentes, en calidad de sustituyentes, átomos o grupos no reactivos con compuestos de aluminio-alquilo, y en particular átomos de halógeno, grupos de alquilo, arilo, alquil-arilo y aralquilo.

15.

6. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en la posición 4 de la estructura (I) se encuentra presente un sustituyente constituido por el grupo

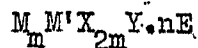
20.



25.

7. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una variante de su realización comprende hacer reaccionar:

- a) un complejo de un metal de transición que tiene la fórmula general:



5. en donde:
- M = Mg, Mn y/o Ca;
- m = un número variable entre 0,5 y 2;
- M' = Ti, V y/o Zr;
- X = Cl, Br o J;
10. Y = uno o mas átomos o grupos iguales o distintos entre si elegidos entre átomos de halógeno, átomos de halógeno y contemporáneamente átomos de oxígeno,  $-NR_2$ ,  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $OC(=O)-R$ ,  $-OS(=O)(O)-R$  (R = un radical hidrocarbúrico, en particular un alquilo, arilo, cicloalquilo o aralquilo), anión acetilacetato y contemporáneamente átomos de oxígeno; estando presentes dichos grupos o átomos en un número tal que satisfaga la valencia de M';
15. n = un número variable entre 0,5 m y 20 m;
- E = un compuesto donador de electrones elegido entre las clases de compuestos siguientes:
- a) ésteros de ácidos carboxílicos orgánicos;
- b) alcoholes;
- c) éteres;
25. d) aminas;
- e) ésteros de ácido carbónico;
- f) nitrilos;
- g) ésteros de ácido fosfórico y fosforoso y oxi-

cloruro de fósforo;

y

(b) un compuesto metalorgánico de aluminio de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores.

5. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en otra variante de su realización comprende hacer reaccionar:

- (a) un compuesto catalítico que contiene un metal de transición, en particular titanio, vanadio, zirconio, magnesio y un halógeno elegido entre bromo y cloro, exhibiendo dicho componente catalítico por lo menos un área superficial superior a  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  o un espectro a los rayos X con un halo, cuya intensidad máxima se encuentra a una distancia reticular  $d$  comprendida entre  $2,43$  y  $3,20 \text{ \AA}$ , cuando se encuentra presente cloro en el componente catalítico en una relación  $\text{Cl/Mg} \geq 1$ , y a una distancia  $d$  comprendida entre  $2,80$  y  $3,25 \text{ \AA}$  cuando se encuentra presente bromo en una relación  $\text{Br/Mg} > 1$ ;

10. b) un compuesto metalorgánico de aluminio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 precedentes.

15. 9.- Procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas.

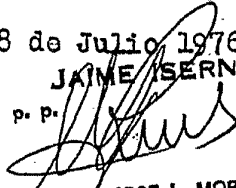
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 2 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid a 8 de Julio 1976

P.º A.º

p.º P.º

JAI ME I SERN  


Firmado: JOSE L. MORA