



ESPAÑA

10 ES

11

21

22

NUMERO

458282

FECHA DE PRESENTACION

29 ABRIL 1.977

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
686.608	14 Mayo 1.976	EE.UU. de Norteamerica.

64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	

67 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE POLI-MERIZACION DE OLEFINAS".

71 SOLICITANTE (S)
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

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

72 INVENTOR (ES)
CHARLES MELVIN SELMAN.

73 TITULAR (ES)

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

- [Esta invención se refiere a sistemas catalizadores]
de trihaluro de titanio producidos por reducción de un tetra-
haluro de titanio con un agente reductor de magnesio.

5 Es conocido reducir tetrahaluro de titanio con un
reactivo natural de Grignard, es decir, un compuesto o mez-
cla de compuestos producidos por la reacción de magnesio y
un haluro orgánico en presencia de un éter. Un compuesto de
este tipo se expresa convencionalmente como $RMgX$. También es
10 conocido producir un reactivo de Grignard "sin disolvente"
por la reacción de un metal de magnesio con un haluro orgá-
nico en presencia de un disolvente que se designa como un
disolvente no solvatante (es decir un diluyente inerte o no
complejante) tal como un hidrocarburo como se distingue a
partir de un éter.

15 Los reactivos naturales de Grignard como materia
práctica presentan serios problemas como agentes reductores
en la producción de catalizadores de alta actividad dada la
dificultad que existe en eliminar las grandes cantidades de
restos de éter y el éter complejado que queda que pueden re-
20 ducir la efectividad de tales reactivos de Grignard utiliza-
dos en la preparación de sistemas catalíticos de polimeriza-
ción de olefinas.

En algunas polimerizaciones de olefinas, es nece-
sario "adaptar" el catalizador para proporcionar el tipo de
25 polímero deseado. Particularmente, en la polimerización de
propileno, resulta deseable hacer que la polimerización se
produzca de tal manera que proporcione un polímero estereo-
específico.

La presente invención tiene por objeto: a) propor-
30 [cionar la reducción in situ del tetrahaluro de titanio con]

- el producto de reacción de un haluro orgánico y metal de magnesio sin que se tenga que utilizar un diluyente complejante; b) proporcionar un agente reductor de magnesio para la reducción de tetrahaluro de titanio sin tener que utilizar cualquier diluyente extraño; c) evitar la necesidad de tener que eliminar grandes cantidades de éter de los componentes de catalizador; d) proporcionar un sistema catalizador estereoespecífico; e) proporcionar métodos simplificados de producción de componentes catalizadores activos de tetrahaluro de titanio para la polimerización de olefinas, y f) proporcionar la polimerización estereoespecífica de propileno.

De acuerdo con un aspecto de esta invención se prepara un componente catalizador de titanio mediante la reducción in situ de tetrahaluro de titanio con metal de magnesio y un haluro orgánico en ausencia de un diluyente complejante; y de acuerdo con otros aspectos de esta invención, se produce un agente reductor de magnesio para convertir tetrahaluro de titanio en trihaluro de titanio mediante la adición gradual, por ejemplo gota a gota de un haluro orgánico al metal de magnesio en ausencia de cualquier diluyente extraño.

El sistema catalizador de esta invención comprende un componente catalizador de titanio que se produce por la reducción de un tetrahaluro de titanio con un agente reductor de magnesio preparado mediante reacción de metal de magnesio y un haluro orgánico en ausencia de éter en una realización o en ausencia de cualquier diluyente extraño en otras realizaciones; y un compuesto de organocaluminio activador. Preferiblemente, se encuentra también presente un compuesto orgánico polar que actúa como un adyuvante.

30 El haluro orgánico puede ser un haluro hidrocarbilo

- saturado o insaturado que tiene la fórmula RX en la cual X representa un halógeno, preferiblemente cloro o bromo, y R está seleccionado entre un radical alquinilo, alquenilo, alquilo, arilo, cicloalquenilo o cicloalquilo y combinaciones de los mismos tales como arilalquilo y similares que contienen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono por molécula. El haluro orgánico puede también tratarse de un haluro hidrocarbilo polihalogenado de fórmula R'X₂ donde X es un átomo de halógeno como anteriormente y R' es un radical hidrocarbilo alifático divalente saturado que contiene de 2 a 10 átomos de carbono por molécula. Entre los compuestos ejemplares se incluyen el 1,2-dibromoetano, 1,4-diclorobutano, cloruro de ciclohexilo, bromobenceno y 1,10-dibromodecano. Sin embargo, se prefiere en la actualidad un haluro alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Los haluros de alquilo representativos incluyen el cloruro de metilo, bromuro de n-butilo, cloruro de n-pentilo y cloruro de n-dodecilo. El haluro de alquilo primario más preferido es el cloruro de n-pentilo.

20 El magnesio se encuentra en la forma de metal libre, preferiblemente en la forma de un polvo.

El metal de magnesio y el haluro orgánico se hacen reaccionar preferiblemente en cantidades estequiométricas, aunque esto puede variar de 0,25:1 a 1:0,25 átomos gramo Mg:moles de haluro orgánico.

Un análisis típico del agente reductor de magnesio de esta invención utilizando cloruro de n-pentilo añadido gota a gota al magnesio en ausencia de cualquier diluyente es :

30 [=. =. =. =. =. =]

-	<u>Compuesto</u>	<u>Porcentajes en peso</u>
	<u>Componentes solubles de hidrocarburo</u>	
	Di-n-pentilmagnesio	25,0
	Decano	8,2
	Di-n-decilmagnesio	1,1
	n-pentóxido de magnesio	0,6
5	<u>Componentes insolubles de hidrocarburo</u>	
	Cloruro de magnesio	55,2
	Magnesio	4,9
	Hidruro de cloromagnesio	2,3
	Cloruro de n-Pentilmagnesio	2,0
	n-pentóxido de magnesio	0,7

10 Este análisis se representa para fines ilustrati-
vos y no pretende limitar el alcance de la invención. Se
obtiene una variación sustancial en el análisis exacto del
que se ha representado si se utiliza un halógeno distinto o
si se sustituye un radical organo diferente por el n-pentilo
15 Sin embargo, en todos los casos se encuentra presente una
cantidad sustancial (por lo menos 10% en peso) en cada uno
del cloruro de magnesio y diorganomagnosio. Se trata de la
mezcla de reacción que es el agente reductor de magnesio co-
mo se ha definido aquí.

20 El tetrahaluro de titanio es tetracloruro de tita-
nio, tetrabromuro de titanio, o tetrayoduro de titanio, pre-
feriblemente tetracloruro de titanio.

 El componente activador de compuesto organoaluminio
de esta invención consiste en compuestos trialquilaluminio de
25 fórmula AlR^3 , compuestos dialquilaluminio de fórmula R^2AlZ ,
compuestos alquilaluminio de fórmula R^1AlZ_2 y alcóxidos de
dialquilaluminio de fórmula R^2AlOR donde cada R" puede ser
igual o diferente y representa un grupo alquilo que contiene
de 1 á 12 átomos de carbono por molécula. Sin embargo, se
30 prefiere un compuesto trialquilaluminio, que puede mezclarse

- [con uno o más de los otros compuestos activadores relacionados]
Z representa bien un átomo de hidrógeno o un átomo de haló-
geno, preferiblemente cloro o bromo. Preferiblemente los
compuestos de fórmula R^nAlZ_2 son dicloruros o dibromuros. En-
5 tre los compuestos adecuados se incluyen el trimetilaluminio,
triethylaluminio, tri-n-dodecilaluminio, dimetiletaluminio,
bromuro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, diclo-
ruro de etilaluminio, dihidruro de etilaluminio, bromuro de
diisobutilaluminio, cloruro de di-n-dodecilaluminio, cloruro
10 de etil-t-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio,
butóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, n-pro-
póxido de di-n-dodecilaluminio, y etóxido de etilmetilalumi-
nio y mezclas de los mismos. Se prefiere el triethylaluminio.
También entra dentro del alcance de esta invención la utili-
15 zación de un monohaluro de organoaluminio (previamente des-
crito) en combinación con un agente reductor de magnesio adi-
cional (previamente descrito) como componente activador del
sistema catalizador de polimerización.

Se prefiere utilizar uno o más adyuvantes que son
20 compuestos orgánicos polares, es decir compuestos donadores
de electrones (bases de Lewis) además del activador y compo-
nente catalizador de titanio reducido por magnesio.

Estos pueden ponerse en contacto previamente con
el activador o tetrahaluro de titanio o introducirse al mis-
25 mo tiempo que se pone el tetrahaluro de titanio en contacto
con el agente reductor de magnesio o ambos. Preferiblemente
el activador se pone antes en contacto con adyuvante de és-
ter aromático como se describe seguidamente con detalle.

Los compuestos adecuados para este fin se describen
30 [en la Patente norteamericana núm. 3.642.746 cuya mención se]

- hace aquí a título de referencia. Estos compuestos incluyen amidas, aminas, aldehidos, arsinas, alcoholatos, ésteres, éteres, cetonas, nitrilos, fosfinas, fosfitos, fosforamidas, estibinas, sulfonas y sulfóxidos. Entre los compuestos ejemplares se incluyen la trietilamina, acetamida, benzaldehido, etóxido sódico, acetato de etilo, éter de dietilo, acetona, benzonitrilo, trifenilfosfina, trifenilfosfito, triamida de hexametilofosfórico, trietilestibina, trioctilarsina, sulfona de dimetilo y sulfóxido de dibutilo.

10 Los adyuvantes preferidos en la actualidad, cuando se mezclan antes con los compuestos organoaluminio, son los ésteres de alquilo inferior (es decir de 1 á 4 átomos de carbono por molécula) de ácido benzoico que pueden estar adicionalmente sustituidos en la posición para respecto al grupo
15 carboxilo con un radical monovalente seleccionado entre el grupo consistente en -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR''', -COOR''', -SH, -NH, -NR''',₂, -NHCOR''', -NO₂, -CN, -CHO, -COOR', -CONH₂, -CONR₂'', -SO₂R''', y -CF₃. El grupo R''' es un radical alquilo de 1 á 4 átomos de carbono. Ejemplos de com-
20 puestos adecuados incluyen el anisato de etilo (p-metoxibenzoato), benzoato de etilo, benzoato de metilo, etil-p-dimetilaluminobenzoato, etil-p-fluorobenzoato, isopropil-p-dietilaminobenzoato, butil-p-fluorobenzoato, n-propil-p-cianobenzoato, etil-p-trifluorometilbenzoato, metil-p-hidroxibenzoato,
25 metil-p-acetilbenzoato, metil-p-nitrobenzoato, etil-p-mercaptobenzoato y mezclas de los mismos. Los ésteres particularmente preferidos son el anisato de etilo y el benzoato de etilo. Se prefieren el trifenilfosfito, la trietilamina y la dimetilnilina para mezclar con otros componentes a medida
30 que se van poniendo en contacto. Como se ha observado ante-

- [riormente otro adyuvante tal como el anisato de etilo o el
benzoato de etilo pueden estar ya mezclados con el compuesto
organoaluminio.]

5 Si se utilizan unos o más adyuvantes con el compo-
nente tetrahaluro de titanio, la relación molar del compues-
to tetrahaluro de titanio respecto al adyuvante (o adyuvan-
tes) por lo general se encuentra comprendida dentro de la ga-
ma de 1:1 á 200:1.

10 Si se utilizan uno o más adyuvantes con el compues-
to o compuestos organoaluminio en el componente activador, la
relación molar del componente de compuesto(s) organoaluminio
respecto al adyuvante (o adyuvantes) generalmente se encuen-
tra comprendida dentro de la gama de 1:1 á 350:1. Sin embar-
go, en ningún momento la cantidad total de adyuvante de to-
15 das las fuentes deberá exceder de una relación molar de 1:1
de adyuvante respecto al aluminio.

La relación atómica del aluminio respecto al titanio
en los sistemas catalizadores del invento oscila de 20:1 á
450:1, más preferiblemente de 40:1 á 150:1.

20 Existen tres realizaciones independientes para es-
ta invención que son como sigue:

Realización 1): en esta realización, que es la rea-
lización preferida de la invención, el metal de magnesio, ha-
luro orgánico, tetrahaluro de titanio, y adyuvante, si se
25 utiliza, se introducen esencialmente de forma simultánea en
un dispositivo capaz de realizar un mezclado intensivo. Por
introducido esencialmente de forma simultánea, se quiere de-
cir que no existe ningún contacto entre el tetrahaluro de
titanio y una mezcla de haluro orgánico de metal de magnesio
30 [ya reaccionada y que los ingredientes son esencialmente aña-]

- [didos en una sola vez cada uno en oposición a la adición de]
gota a gota. Esto no excluye la posibilidad de tener el metal
de magnesio y el haluro orgánico ya mezclados juntos (pero sin
reaccionar) antes de la introducción en el triturador. La tri-
5 turación se lleva a cabo en ausencia de cualquier éter u otro
diluyente complejante y preferiblemente en ausencia de cual-
quier extraño diluyente, es decir incluso sin un diluyente
hidrocarburo inerte. El término "en ausencia de cualquier di-
luyente extraño" (es decir diluyente añadido) como se utiliza
10 por toda esta memoria descriptiva y reivindicaciones quiere
decir la exclusión de la introducción de cualquier disolvente
complejante o cualquier disolvente no complejante o inerte
tal como un hidrocarburo. Desde luego, el haluro orgánico en
si es un líquido. También después de que se ha terminado esen-
15 cialmente la reacción puede utilizarse un disolvente o dilu-
yente inerte para facilitar el manipulado subsiguiente. Sin
embargo, si se desea, puede encontrarse presente un diluyen-
te hidrocarburo no complejante inerte. Los diluyentes hidro-
carburo adecuados incluyen el pentano, hexano, ciclohexano,
20 heptano, y otros diluyentes hidrocarburo inertes normalmente
utilizados como diluyentes en la polimerización de olefinas.
Los ingredientes son entonces triturados bajo condiciones in-
tensivas por un tiempo dentro de la gama de 0,1 á 200, prefe-
riblemente de 5 á 100, más preferiblemente de 15 á 75 horas.
25 La trituración puede llevarse a cabo en cualquier trituradora
convencional utilizada para preparar catalizadores tal como
un molino de bolas, de varillas, de piedras de sílex, o un
molino de bolas vibratorio. En el caso de un molino de bolas
vibratorio, los tiempos de trituración pueden ser de aproxi-
30 [madamente una décima parte de los tiempos fijados anteriormen]

- te.

El término "dispositivo capaz de realizar un mezclado intensivo" como se utiliza aquí también abarca los dispositivos de cizallamiento a alta velocidad, trituración coloidal y medios para hacer pasar los componentes a través de un orificio de una válvula homogeneizadora a alta presión, por ejemplo 1.000 psig (71 kg/cm²) o mayor. Todos estos producen unas condiciones de mezclado intensivas donde se genera calor y se destruyen los aglomerados.

La temperatura de trituración es generalmente la que se produce por la trituración intensiva que generalmente es de aproximadamente 40, preferiblemente 40° á 110°C, más preferiblemente de 50 á 60°C. Con un molino de bolas vibratorio puede ser necesaria alguna refrigeración y es posible enfriar lo suficiente para mantener la temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente.

Una vez que se ha terminado la trituración, se recupera el producto y se utiliza con el compuesto activador para formar el sistema catalizador de polimerización completo. Como se ha observado anteriormente, el compuesto activador también se pone en contacto preferiblemente con un adyuvante tal como anisato de etilo antes de ponerlo en contacto con el producto de la trituración y como se ha indicado anteriormente, un subgrupo particular de los adyuvantes resulta particularmente deseable para utilizar con el compuesto activador.

Puesto que en la realización preferida, no se utiliza ningún diluyente líquido de ninguna clase, esto es, ni éter ni un hidrocarburo no salvatante inerte, frecuentemente resulta deseable utilizar simplemente el monómero que va a

- ser polimerizado como vehículo para transferir el catalizador al reactor. Esto resulta particularmente deseable cuando se utiliza un monómero fácilmente licuable tal como propileno.

Preferiblemente el producto triturado se lava con un líquido inerte tal como un hidrocarburo no reactivo para eliminar cualquier $TiCl_4$ sin reaccionar. Entre los líquidos de lavado adecuados se incluyen el pentano, hexano, ciclohexano y heptano.

Realización 2): El agente reductor de magnesio está formado por la adición gota a gota del haluro orgánico al metal de magnesio. La temperatura es generalmente la temperatura de reflujo para el haluro orgánico, aunque pueden utilizarse temperaturas más elevadas o más bajas utilizando presión o refrigeración. El producto de reacción puede ser subsiguientemente suspendido en un hidrocarburo no solvatante inerte el cual ha sido descrito anteriormente para almacenamiento y subsiguientemente se elimina el hidrocarburo mediante vacío para obtener el reactivo. En cualquier caso, el agente reductor de magnesio así formado y el tetrahaluro de titanio son triturados luego como se ha descrito anteriormente para producir el componente catalizador de titanio. Como en la realización 1), esta trituración intensiva puede llevarse a cabo bien en presencia de un hidrocarburo inerte como se ha descrito anteriormente o en ausencia de un hidrocarburo, pero en cualquier caso en todos los aspectos de esta realización y de la realización 2b) dada a continuación, el agente reductor de magnesio en si se forma en ausencia de cualquier diluyente extraño, es decir, en ausencia de tanto de éter como de otro diluyente complejante e hidrocarburos no complejantes inertes.

30 El compuesto activador se pone a continuación en contacto con

- el componente catalizador de titanio resultante como en la Realización 1), por lo general mediante simple introducción del producto en el molino de bolas y el compuesto activador en corrientes por separado al reactor.

5 Realización 2b): En esta realización, se añade un haluro orgánico mezclado con el tetrahaluro de titanio gota a gota al metal de magnesio. La reacción resultante se lleva a cabo en ausencia de cualquier diluyente extraño, es decir, en ausencia de ambos el éter u otro diluyente complejante y di-
10 luyentes hidrocarburos no complejantes inertes. La temperatura es generalmente la temperatura de reflujo del haluro orgánico aunque pueden utilizarse temperaturas más elevadas o más bajas. El producto resultante se recupera y se utiliza con el activador como en la Realización 1). Esta realización
15 preferiblemente no precisa ninguna trituración, aunque el producto de adición gota a gota del haluro orgánico mezclado con el tetrahaluro de titanio sobre el metal de magnesio podría triturarse si se desea.

Los catalizadores de esta invención son adecuados
20 para la polimerización de por lo menos una olefina mono-l-alifática que contiene de 2 á 8 átomos de carbono por molécula. Los catalizadores son particularmente adecuados para la polimerización estereoespecífica de propileno.

Las condiciones adecuadas para llevar a cabo la
25 reacción de polimerización son similares a las de otros procedimientos relacionados en los que se utiliza un sistema catalizador que comprende titanio reducido. El procedimiento se lleva a cabo convenientemente en fase líquida en presencia o ausencia de un diluyente hidrocarburo inerte, por ejemplo
30 n-heptano, n-pentano, isobutano, ciclohexano, etc., pero no

- se limita a las condiciones de fase líquida. Si no se utiliza diluyente añadido alguno, el procedimiento puede llevarse a cabo en monómero líquido que es el preferido.

La temperatura de polimerización utilizada depende del monómero utilizado y el modo de reacción seleccionado pero generalmente cae dentro de la gama comprendida entre 60-212°F (15,5-100°C). En la polimerización de propileno en fase líquida, por ejemplo, puede utilizarse una temperatura dentro de la gama de 75 á 200°F (24-93°C). Se utiliza cualquier presión conveniente. Sin embargo, en operación en fase líquida, se utiliza presión suficiente para mantener los reactivos en fase líquida dentro de la zona de reacción.

Como se conoce en la técnica, el control del peso molecular del polímero se logra fácilmente por la presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno durante la polimerización.

Los polímeros preparados con los catalizadores de esta invención son normalmente materiales resinosos sólidos que pueden extrusionarse, moldearse, etc., en artículos útiles incluyendo películas, fibras, recipientes y similares.

20 E J E M P L O I

En una cuba de triturado tipo Norton, tamaño 000, situada en una caja seca se cargó en el orden señalado con 6,1 g. (0,247 átomos gramo) de magnesio en polvo (50 mallas), 30,4 ml. (0,25 moles) de cloruro de n-pentilo (o equivalente molar de otro haluro de alquilo, cuando se utiliza otro haluro), un compuesto donador de electrones, si se utiliza, 27,4 ml. (0,25 moles) de tetracloruro de titanio, y 50 ml. de n-heptano seco, si se utiliza. La cuba cerrada se extrajo de la caja seca y se hizo girar a 150 rpm. durante 65 horas. La operación se llevó a cabo en una habitación mantenida a apro-

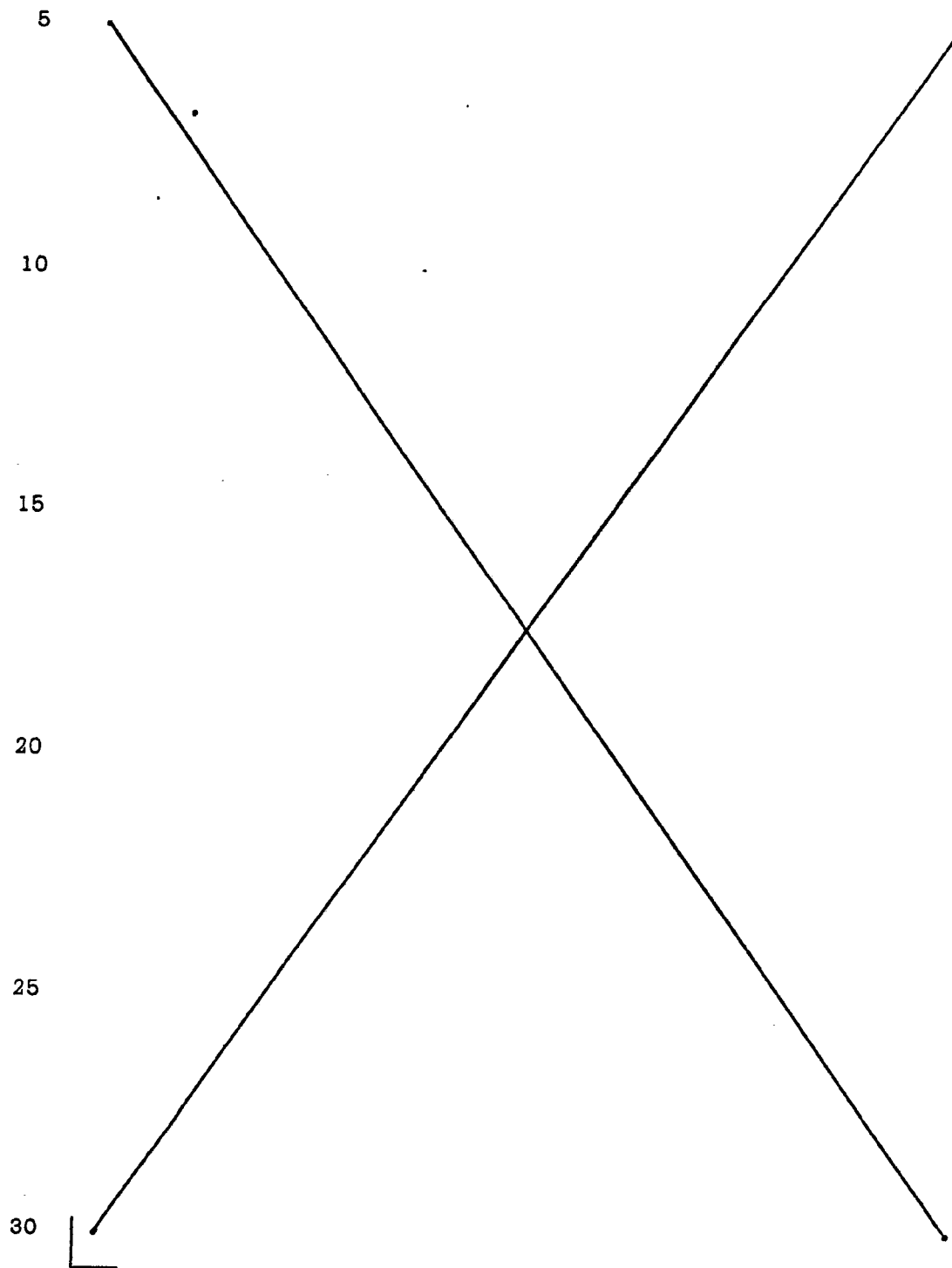
- [ximadamente 25°C. La cuba se retornó entonces a la caja seca
y se procesó el contenido. Si no se utilizó n-heptano duran-
te la trituración, el contenido pastoso de la cuba fué lava-
do sobre un filtro con n-heptano seco y se filtró. El sólido
5 de color púrpura se lavó de nuevo con n-heptano seco y se se-
có a vacío. Si el n-heptano se encontraba presente durante
la trituración, el contenido de la cuba se filtra, el sólido
se lava con n-heptano seco y se seca a vacío.

El compuesto activador utilizado fué trietilalumi-
nio (TEA) premezclado con adyuvante de anisato de etilo (EA)
10 con una relación molar variable como se muestra en la tabla.
A veces se ha utilizado como se observa en la Tabla otro
compuesto donador de electrones.

Se cargó un reactor agitado, de un litro, purgado
15 con nitrógeno seco bajo un flujo de propileno, en el orden
observado, con compuesto activador, componente catalizador de
titanio, adyuvante (si se utiliza además del activador, 0,5
litros de hidrógeno (STP) y aproximadamente 200 g. de propi-
leno líquido). Se añadió suficiente propileno líquido según
20 se precise durante la reacción para mantener el recipiente
en la condición plena de líquido. El recipiente y su conte-
nido fueron calentados a la temperatura especificada. Des-
pués de una hora, se eliminó el contenido, se lavó el políme-
ro con metanol y se secó a vacío.

25 La temperatura de reacción utilizada, o los adyu-
vantes utilizados y los resultados obtenidos se dan en la
Tabla I. La productividad se dá en términos de gramos polí-
mero por gramo de componente por hora, cuando el componente
se muestra como Ti. Los solubles de xileno se determinan de
30 [acuerdo con la práctica establecida conocida en la técnica

- [mediante la separación de material soluble en xileno a partir del polímero total o parte alicuota del mismo y calculo del % en peso así separado. En cada operación se emplearon 9,8 mmoles de trietilaluminio.



30 25 20 15 10 5

T A B L A I

Polimerización de Propileno

Opera- ción No.	Compo- nente catali- zador	Rela- ción molar TEA/EA	Activador		Relaciones molares Al/Ti	Reactor °F	Temp. °C	Productivi- dad Componente g/g compo- nente Hr. Ti	Solubles de Xileno % en peso	Notas
			Adyuvante o Coactivador	Mmoles						
1	0,108	3,5	ninguno		90	170	77	18240	9,1	1
2	0,108	3,5	ninguno		90	170	77	9630	15,8	1
3	0,146	3,0	ninguno		88	170	77	11550	10,7	2
4	0,111	3,0	ninguno		88	170	77	12240	9,8	3
5	0,146	3,5	9DEAC	0,5	67	170	77	19980	13,9	4
6	0,129	3,0	ninguno		76	170	77	10160	10,8	5
7	0,136	2,7	ninguno		72	180	82	7970	8,1	5
8	0,159	2,5	ninguno		62	175	79	6320	7,7	5
9	0,112	3,0	ninguno		87	170	77	12190	8,2	6
10	0,152	2,7	ninguno		64	180	82	7260	7,2	6
11	0,171	3,0	TPP	0,03	57	170	77	13290	10,3	7
12	0,105	3,5	ninguno		93	175	79	14900	10,0	
13	0,125	3,0	ninguno		78	175	79	14550	10,0	
14	0,125	3,0	ninguno		78	175	79	16230	12,5	
15	0,125	2,5	ninguno		78	175	79	9420	7,6	
16	0,120	2,5	ninguno		82	175	79	6420	8,4	
17	0,113	2,7	9DEAC	0,75	87	175	79	10000	8,0	4
18	0,130	2,7	9DEAC	1,25	75	175	79	13530	6,8	4
19	0,116	3,5	ninguno		84	175	79	18600	13,1	8
20	0,146	3,0	ninguno		67	175	79	10940	8,5	8
21	0,126	2,5	ninguno		78	175	79	9080	8,6	8
22	0,103	2,5	ninguno		95	175	79	8740	8,8	8
23	0,126	2,7	9DEAC	0,75	78	175	79	9050	8,7	8
24	0,067	2,7	9DEAC	1,00	145	175	79	11080	12,4	8
25	0,101	2,7	9DEAC	1,25	97	175	79	12050	11,5	8

NOTAS:

1. Mezcla de $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}/n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I} = 4$ utilizada en la preparación del agente reductor de magnesio.
2. $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ utilizada como haluro de alquilo en la preparación del agente reductor de magnesio.
3. $\text{N-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ utilizada como haluro de alquilo en la preparación del agente reductor de magnesio.
4. DEAC es cloruro de dietilaluminio.
5. Componente catalizador de titanio preparado en presencia de un 1% en peso de trietilamina basada en TiCl_4 .
6. Igual que la nota 5 excepto que el componente catalizador de titanio triturado en presencia de diluyente n -heptano.
7. TPP es fosfito de trifenilo.
8. El componente catalizador de titanio triturado en ausencia de un diluyente durante 65 horas. Se añadieron 50 ml. de n -hexano seco y se trituró la mezcla 24 horas más. Se recuperó el componente catalizador de titanio mediante filtración y se secó a vacío.
9. Coactivador.

Una observación de los datos presentados en la Tabla I muestran que se preparan sistemas catalíticos activos con la práctica de esta invención. Las operaciones 1 y 12 son representativas de los resultados obtenidos preparando un sistema catalizador de acuerdo con la realización 1 preferida, sin ningún diluyente incluso durante la trituración. Las operaciones 2 y 3 muestran que pueden utilizarse otros haluros de alquilo al cloruro de n -pentilo en la preparación del agente reductor de magnesio. El efecto de DEAC como un coactivador para mejorar la productividad del sistema catalizador total se muestra en la operación 5. Las operaciones 6, 7 y 8 in

- [dicen que el contenido soluble en xileno del polímero puede
reducirse por la presencia de un 1% en peso de adyuvante trie
tilamina con la mezcla tetracloruro de titanio-agente reduc-
tor de magnesio según se está triturando. La operación 11
5 muestra un sistema catalítico activo con TPP como adyuvante.
El efecto sobre la productividad de la relación de TEA/EA en
el compuesto activador se representa en las operaciones 12-16
Los resultados indican que una relación por debajo de aproxi-
madamente 2,7 afecta adversamente a la productividad aunque,
10 quizá, se produzca menos polímero soluble en xileno. Las
operaciones 17 y 18 en comparación con la operación 15 repre-
sentan de nuevo que DEAC incluido como parte del sistema de
compuesto activador mejora la productividad en comparación a
una operación realizada en ausencia de DEAC. Esto se ilustra
15 de nuevo en las operaciones 23-25 en comparación con la ope-
ración 21 en la cual el componente catalizador de titanio se
preparó por la trituración adicional de un componente catali-
zador de titanio preparado previamente con n-hexano. Las ope-
raciones 19-22 (trituración de hexano) en comparación con las
20 operaciones 12-16 (sin hexano) con relación similares de com-
puesto activador TEA/EA muestran algunos datos de dispersión
con una indicación que el levado con hexano puede ser desea-
ble en ciertos momentos, es decir, en una relación de com-
puesto activador (TEA/EA de aproximadamente 3,5, para mejo-
25 rar la productividad de catalizador).

E J E M P L O II

El efecto de envejecimiento en la productividad de
catalizador y solubles en xileno se determinó preparando una
muestra de componente catalizador de titanio de acuerdo con
30 [el procedimiento y cantidades de componente del Ejemplo I tri]

- [turando juntos durante 65 horas, en ausencia de diluyente,]
 cloruro de n-pentilo, magnesio en polvo y tetracloruro de ti-
 tanio. También se siguió en la recuperación y secado del pro-
 ducto triturado el procedimiento del primer Ejemplo.

5 El producto se utilizó con un compuesto activador
 consistente en un compuesto activador premezclado de trietil-
 aluminio y adyuvante de anisato de etilo para polimerizar pro-
 pileno en la forma descrita en el primer Ejemplo. En cada
 caso, se utilizó una temperatura de reactor de 170°F (77°C).
 10 También en cada caso se utilizó 9,8 mmoles de trietilaluminio
 y la relación de TEA/EA fué de 3,5. Los resultados se repre-
 sentan en la Tabla II:

T A B L A II

Polimerización de Propileno

Opera- ción No.	Componente catalizador Ti (mmoles)	Productividad		Solubles de xileno, % en peso	Tiempo de envejecimiento Dias
		Componente Ti	g/g/ Hr.		
15	1	0,143	15100	11,4	1
	2	,122	16650	14,2	7
	3	,124	13520	12,2	14
	4	,079	13220	12,1	21
	5	,092	14160	11,3	28
20	6	,123	15730	12,7	35

La observación de los resultados de la Tabla II
 muestra que un componente catalizador de titanio preparado de
 acuerdo con esta invención puede ser almacenado por un perio-
 do de semanas y utilizado con un compuesto activador para pre-
 25 parar polipropileno a elevados regímenes.

E J E M P L O III

Se formó un componente catalizador de titanio de
 acuerdo con la Realización 2) en la que se añadió una canti-
 dad estequiométrica de cloruro de n-pentilo gota a gota al
 30 [metal de magnesio y el agente reductor de magnesio resultante]

- [se puso en contacto con tetracloruro de titanio y se trituró]
en un molino de bolas durante 17 horas. Se utilizó como un
adyuvante la N,N-dimetilanilina que se añadió al principio
de la trituración en una cantidad de 3,1 mmoles. El titanio
5 se encontraba presente en una cantida-d de 0,4 mmoles. El
producto triturado resultante fué introducido en un reactor
junto con un compuesto activador comprendiendo 1,25 mmoles de
triethylaluminio y 1,25 mmoles de cloruro de dietilaluminio.
La temperatura de polimerización fué de 170°F (77°C). Se ob-
10 tuvo una productividad de 3640 gramos de polipropileno por
gramo de titanio por hora con un contenido de solubles xile-
no del 43%. Otras operaciones utilizando sistemas de catali-
zador de la Realización 2) dieron productividades dentro de
la gama de 65 á 23,075 gramos de polipropileno por gramo de
15 titanio por hora y contenidos de solubles de xileno dentro
de la gama de 14 á 68% en peso. La operación dió 23.075 g/g
utilizando activador DEAC más TEA como en la operación que
dió 3640 y tenía un contenido en solubles del 32%

E J E M P L O IV

20 Se preparó un componente catalizador de titanio de
acuerdo con la Realización 2b) de esta invención mezclando
tetracloruro de titanio y cloruro de n-pentilo. Esta mezcla
se colocó en un embudo cuentagotas bajo atmósfera de nitró-
geno y se acondicionó en un matraz de tres bocas conteniendo
25 magnesio en polvo. La mezcla se añadió gota a gota sobre el
polvo metálico por un tiempo de 4,75 horas a tal velocidad
que el interior del matraz quedaba mojado. A continuación de
esto, se añadieron 100 ml. de heptano y la mezcla se agitó
durante otras 4 horas. El matraz se llevó a una caja seca y
30 [el contenido se filtró. El material sólido se lavó con hepta-

- [no y se secó a vacío. El contenido de titanio del sólido fué]
determinado por un ensayo colorimétrico. En una autoclave
agitada, de 1 litro purgada con nitrógeno se cargó un com-
puesto activador que comprende 2,0 mmoles de trietilaluminio
5 y 1,0 mmoles de cloruro de dietilaluminio, el producto (0,033
mmoles de titanio) obtenido por la adición gota a gota de la
mezcla de haluro-TiCl₄ sobre el magnesio, y 2,4 mmoles del
adyuvante de anilina de dimetilo, 0,5 litros de hidrógeno, y
propileno en ese orden. Los contenidos se calentaron entonces
10 a una temperatura de polimerización de 170°F (77°C) y el re-
cipiente mantuvo el propileno en estado completamente líqui-
do durante una hora. La productividad en gramos de polipropi-
leno por gramo de tricloruro de titanio por hora fué de
11.200 con un contenido de solubles xileno de 28,3%. En ope-
15 raciones similares se obtuvieron productividades de 110 a
1270 cuando se omitió el cloruro de dietilaluminio.

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 utili-
20 zadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de
orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor con-
vengan en tanto no alteren fundamentalmente las particulari-
dades características.

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

30



REIVINDICACIONES:

1). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, mediante la mezcla de magnesio o un compuesto del mismo con un tetrahaluro de titanio y activar el producto resultante con un compuesto organocalumínio, caracterizado porque se mezcla íntimamente una mezcla o un producto de reacción de metal de magnesio y un dihaluro o monohaluro de hidrocarbilo con el haluro de titanio, en ausencia de cualquier diluyente complementante, para formar un componente catalizador de titanio antes de la activación con el compuesto de aluminio.

2). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de mezclar el metal de magnesio, haluro de hidrocarbilo y tetrahaluro de titanio esencialmente de forma simultánea y someter el producto resultante a trituración intersina para formar el componente catalizador de titanio que se activa después con el compuesto organocaluminio.

3). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 1), caracterizado porque la adición de haluro de hidrocarbilo se realiza gradualmente al metal de magnesio en ausencia de cualquier diluyente extraño para formar un agente reductor de magnesio y triturar dicho agente reductor de magnesio con el tetrahaluro de titanio para producir el componente catalizador de titanio que se activa a continuación con el compuesto organocaluminio.

4). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación

- [ción 1), caracterizado por la adición del haluro de hidrocarbilo que contiene el tetrahaluro de titanio de forma gradual al metal de magnesio, en ausencia de cualquier diluyente extraño, para producir el componente catalizador de titanio que se activa a continuación con el compuesto organoaluminio.

5 5). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicha trituración se lleva a cabo en ausencia de cualquier diluyente extraño.

10 6). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicha trituración se lleva a cabo en presencia de un diluyente hidrocarburo inerte.

15 7). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho haluro hidrocarbilo tiene la fórmula RX en la cual X representa cloro o bromo y R está seleccionado entre los radicales alquenoilo, alquilo, arilo y cicloalquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono por molécula

20 8). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto organoaluminio presenta una fórmula seleccionada entre AlR^3 , R^2AlZ , $RAlZ_2$ y R^2AlOR donde cada R representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono por molécula y Z representa un halógeno o hidrógeno.

25 9). Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3) y 5) a 8), caracterizado

30 [

- [porque la trituración se realiza a una temperatura que osci-
la entre los 40 y 110°C, por un tiempo dentro de la gama de
5 á 100 horas.

10) Un procedimiento para la preparación de un ca-
5 talizador de polimerización de olefinas, según una cualquie-
ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque
la relación atómica del aluminio respecto al titanio en el
catalizador se encuentra comprendida dentro de la gama de
40:1 á 150:1 y la relación molar del magnesio respecto al
10 haluro hidrocarbilo se encuentra comprendida dentro de la
gama de 0,2:1 á 1:0,25.

11). Un procedimiento para la preparación de un ca-
talizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera
de las reivindicaciones 1) á 3) y 5) á 10), caracterizado
15 porque dicha trituración se realiza en un molino de bolas.

12). Un procedimiento para la preparación de un ca-
talizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se
añade también una base de Lewis al catalizador en una rela-
20 ción molar dentro de la gama comprendida de 1:200 á 1:1 con
respecto al compuesto de titanio.

13). Un procedimiento para la preparación de un ca-
talizador de polimerización de olefinas, según la reivindica-
ción 12), caracterizado porque dicha base de Lewis es fosfito
25 de trifenilo, trietilamina, dimetilnilina, anisato de etilo,
benzato de etilo o mezclas de los mismos.

14). Un procedimiento para la preparación de un ca-
talizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el
30 [haluro de titanio es tetracloruro de titanio.]

15) . Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el haluro de hidrocarbilo es cloruro de n-pentilo.

16) . Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto organocaluminio es trietilaluminio y/o cloruro de dietilaluminio.

17) . Un procedimiento para la preparación de un catalizador de polimerización de olefinas y subsiguiente método para polimerizar catalíticamente propileno a polímero sólido, caracterizado porque la polimerización se realiza por medio de un catalizador según las reivindicaciones anteriores.

18) . "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS".

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

MADRID, 29 de Abril de 1.977.

P. A.

Miguel Ángel
F. 7

-
5
10
15
20
25
30