



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los requisitos que rigen en la pre-
sente de legislación y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	471372
FECHA DE PRESENTACION	3 JUL. 1978

ES

AT

(Case "AR. 2448")

PATENTE DE INVENCION

471.372

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
25345-A/77	4 Julio 1977	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F; B01S	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZA- CION DE ALFA-OLEFINAS".		
71 SOLICITANTE (S)		
MONTEDISON S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Foro Buonaparte 31 MILAN (Italia)		
72 INVENTOR (ES)		
Giuliano CECCHIN - Enrico ALBIZZATI.		
73 TITULAR (ES)		
MONTEDISON S.p.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, a los catalizadores con éstos preparados y a su empleo para la polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas y sus mezclas con etileno.

La patente estadounidense nº 3.642.746 describe catalizadores útiles para polimerizar olefinas, constituidos por el producto de reacción de aluminio-alquilos con un componente catalítico sólido obtenido haciendo reaccionar aductos de $MgCl_2$ /alcoholes con un compuesto de Ti halogenado, por ejemplo $TiCl_4$.

Sin embargo, estos catalizadores no son apropiados para la polimerización estereorregular de alfa-olefinas y en particular de propileno, y tienen una baja actividad catalítica y una baja estereoespecificidad.

Se ha descubierto recientemente que es posible obtener catalizadores con una buena actividad y estereoespecificidad poniendo en contacto un aluminio-alquilo, parcialmente acomplejado con un compuesto donador de electrones, con un componente sólido preparado haciendo reaccionar con $TiCl_4$ un producto obtenido molturando en un dispositivo apropiado, por ejemplo un molino de bolas, cloruro de magnesio en presencia de un alcohol y un compuesto donador de electrones. Cuando se preparan estos catalizadores es necesario someter el haluro de magnesio a un tratamiento de activación mecánica en presencia de un alcohol y de un compuesto donador de electrones.

La solicitud de patente británica nº 1.485.234 describe catalizadores para la polimerización de alfa olefinas preparadas por reacción de un compuesto Al-

-alquilo, parcialmente acomplejado con una base Lewis, con un componente preparado a partir de aductos de alu-
ros de Mg con alcoholes.

5 Para obtener catalizadores altamente activos y estereoespecificos es necesario tratar previa-
mente el aducto con una sustancia capaz de reaccionar con el alcohol, antes de la reacci3n con el haluro de Ti.

10 Ahora se ha descubierto, sorprendente- mente que es posible preparar componentes cataliticos do-
tados de una buena actividad y estereoespecificidad en la polimerizaci3n de alfa-olefinas, partiendo de aductos de
haluros de magnesio con alcohol y en general con compues-
tos conteniendo 3tomos de hidr3geno activos, y evitando
15 tanto la etapa de co-molturaci3n del haluro de magnesio con el compuesto donador de electrones que no contiene
3tomos de hidr3geno activo, y el pre-tratamiento del aduc-
to con sustancia capaces de reaccionar y separar el al-
cohol de dicho aducto.

20 Los componentes cataliticos de conformi- dad con este invento comprenden un dihaluro de Mg y comple-
jos del dihaluro de Mg con un compuesto de Ti y un compues-
to donador de electrones, y est3n constituidos por el pro-
ducto s3lido de la reacci3n de un compuesto de Ti haloge-
nado conteniendo por lo menos un enlace Ti-halogeno con por
25 lo menos una de las sustancias siguientes:

1) un compuesto donador de electrones ED que no contiene ato-
mos de hidr3geno activo y un aducto (a) de un dihaluro
de Mg y por lo menos un compuesto org3nico donador de
electrones AH que contiene 3tomos de hidr3geno activo,
30 presente en el aducto en una cantidad superior a 0,5
moles/mol de dihaluro de Mg, haciendose reaccionar dicho

compuesto donador de electrones ED en una cantidad superior a 0,05 moles/mol de compuesto AH del aducto;

2) un aducto (b) de por lo menos un dihaluro de Mg y un compuesto AH y ED tal como se ha definido anteriormente, estando presente el compuesto ED en una cantidad comprendida entre 0,05 y 1 mol/mol de compuesto AH, y preparándose el aducto (b) según métodos convencionales sin comprender los tratamientos de co-molturación del compuesto ED y del dihaluro de Mg;

estando comprendida la cantidad del compuesto ED que queda en el producto sólido, después de la extracción con $TiCl_4$ a 80°C durante 2 horas, entre 0,3 y 3 moles por cada gramo átomo de Ti, y siendo inferior al 50% la cantidad de compuestos de Ti extraible con $TiCl_4$ a 80°C.

La composición del aducto (a), con respecto a sus componentes esenciales, está representada por la fórmula siguiente:



en donde:

X es un halógeno, de preferencia Cl o Br;

$0,5 \leq n \leq 6$ y de preferencia $1 \leq n \leq 4$;

AH es un compuesto orgánico conteniendo átomos de hidrógeno activo elegidos, de preferencia, entre alcoholes alifáticos conteniendo en particular 2 a 8 C, alcoholes cicloalifáticos, fenoles no orto-substituidos tal como, por ejemplo, fenol, 4-t-butilfenol, p-cresol, beta-naftol.

Para obtener catalizadores altamente activos son de particular interés aductos obtenidos de mezclas de alcoholes alifáticos inferiores, como por ejemplo etanol y 1-butanol, con alcoholes alifáticos superiores, como 1-octanol o 2-etil-1-hexanol.

Resultados análogos a los obtenidos con los alcoholes pueden obtenerse también con silanoles aminas primarias, amidas.

5 Los aductos (a) y (b) pueden contener, en forma combinada, además de los compuestos AH y ED, también compuestos metálicos, por ejemplo compuestos de Ti tetravalente o trivalente, en particular $TiCl_4$, compuestos de Si y Al, tal como alquil-silicatos y alcoholatos de Al, $CaCl_2$, CaI_2 .

10 El aducto (a) se prepara según métodos diferentes. Un método preferido consiste en disolver el haluro de Mg en el compuesto conteniendo hidrogeno activo, y en precipitar sucesivamente el aducto enfriando la solución y adicionando un líquido inerte que no disuelve el aducto.

15 Otro método consiste en hacer reaccionar, según métodos conocidos, un compuesto R Mg X (en donde R es un radical de alquilo, cicloalquilo o arilo conteniendo 1 a 20 átomos de carbono; X es un halógeno) con un alcohol ROH (en donde R tiene el mismo significado que el antes indicado) y con un haluro de hidrógeno para formar un aducto $MgX_2 \cdot n ROH$ en donde n es un número comprendido entre 0,5 y 6.

25 El compuesto de R Mg X se utiliza en forma de un complejo con un éter, como éter dibutílico, disuelto en un hidrocarburo (tolueno, benceno), o se disuelve en éter dietílico o se utiliza en suspensión en un disolvente apolar, como isoctano.

30 Según otro método se hace reaccionar entre sí Mg metálico, el alcohol ROH y haluro de hidrógeno para formar el aducto $MgX_2 \cdot nROH$. Los aductos (a) pueden prepararse también haciendo reaccionar un alcoholato de Mg que

tiene la fórmula $ROMgX$ ($X =$ halógeno; $R =$ un radical de alquilo, arilo o cicloalquilo con 1 a 20 átomos de carbono) con haluro de hidrógeno.

5 El compuesto $RO Mg X$ puede prepararse según métodos conocidos; uno de éstos consiste en hacer reaccionar un reactivo de Grignard con un compuesto de carbonilo elegido en particular entre los aldehidos, cetonas, ésteres y haluros de ácidos carboxílicos.

10 Para la preparación de los aductos (a) y/o (b) puede utilizarse cualquier dihaluro de Mg anhidro o conteniendo hasta 1 mol de agua por g-átomo de Mg. Por ejemplo, los aductos (a) y/o (b) pueden prepararse a partir de dihaluros de Mg obtenidos mediante deshidratación, con halosilanos como $(CH_3)_2SiCl_2$.

15 Los aductos (b) pueden prepararse también siguiendo diversos métodos.

20 Un método preferido consiste en suspender el dihaluro de Mg, los compuestos AH y ED en un disolvente hidrocarbúrico inerte (tal como hexano, heptano, etc.) o un disolvente hidrocarbúrico halogenado (CCl_4 , $CHCl_3$, etc.), calentar la suspensión hasta una temperatura generalmente comprendida entre $40^{\circ}C$ y la temperatura de ebullición del disolvente y aislar el producto reaccional mediante la evaporación del disolvente.

25 Según otro método se hace reaccionar el compuesto donador de electrones ED con el aducto (a) previamente formado. Otro método consiste en hacer reaccionar el compuesto que contiene átomos de hidrógeno activo con un aducto que se ha formado previamente entre el dihaluro de Mg y el compuesto donador de electrones ED.

30

Las condiciones reaccionales son las in-

dicadas para la preparación del aducto (a). También es posible fundir un aducto del tipo (a), adicionarle el compuesto ED y luego separar el aducto (b) por medio de enfriamiento o adición de líquidos no disolventes.

5 En algunos casos, y en particular cuando debe obtenerse un polímero que tiene tamaños de partícula controlados, es aconsejable utilizar aductos (a) y/o (b) en forma de partículas esferoidales con una distribución controlada del tamaño de partícula.

10 Se ha observado que el producto de la reacción entre el compuesto de Ti y el aducto en forma microsferoidal conserva la forma y las propiedades morfológicas del aducto de partida y permite obtener catalizadores apropiados para preparar polímeros esferoidales, con resistencia mecánica y características de fluidez apreciadas.

15 La preparación de los aductos en forma microsferoidal puede efectuarse siguiendo métodos conocidos, tal como, por ejemplo, los descritos en la patente estadounidense nº 3.953.414.

20 El compuesto donador de electrones ED, utilizado tanto en la reacción entre el compuesto de Ti y el aducto (a) como componente del aducto (b), puede ser cualquier compuesto capaz de formar compuestos de adición con los dihaluros de Mg.

25 Los compuestos particularmente apropiados son los ésteres de alquilo, arilo y cicloalquilo de los ácidos aromáticos, en particular los ésteres de alquilo de ácido benzoico y sus derivados.

30 Ejemplos de compuestos especiales son: benzoato de etilo, benzoato de n-butilo, p-toluenato de metilo, p-metoxibenzoato de metilo.

Se han obtenido también resultados interesantes con ésteres de alquilo o alquil-arilo, tal como éter di-n-butílico y éter etil-fenílico, con cetonas, por ejemplo acetilacetona, benzofenona, con diaminas tal como N,N,N',N'-tetrametiletilen-diamina.

5

En algunos casos, especialmente cuando el compuesto de Ti se hace reaccionar con el aducto (a), es aconsejable formar el compuesto ED in situ, por ejemplo mediante reacción de esterificación. Por ejemplo, cuando el aducto (a) y/o (b) contiene un alcohol o un fenol, la reacción que proporciona el componente catalítico puede llevarse a cabo en presencia de un aldehído de un ácido carbóxico aromático, tal como, por ejemplo, cloruro de benzoilo.

10

15

El tratamiento con cloruro de benzoilo puede llevarse a cabo también después de la reacción entre el compuesto de Ti y el aducto (a).

20

La cantidad del compuesto donador de electrones ED utilizada en mezcla con (a) o presente en (b) es tal que por lo menos 0,5 y hasta 3 moles de este compuesto permanezca fijado al componente catalítico.

25

En general el compuesto ED se hace reaccionar con (a) en una relación molar con el compuesto AH de (a) comprendida entre 0,05:1 y 5:1.

30

El compuesto ED puede utilizarse también como aducto con compuestos aceptores de electrones o ácidos Léwis distintos de dihaluros de Mg. Por ejemplo puede utilizarse como aducto con el propio compuesto de Ti halogenado o con compuestos como $AlCl_3$, BCl_3 , $CaCl_2$, CaI_2 .

La reacción con el compuesto de Ti se lle-

va a cabo en fase líquida, de preferencia utilizando un exceso de compuesto de Ti líquido y separando, al término de la reacción, la parte sin reaccionar.

5 La separación se efectúa a una temperatura con la que la cantidad de compuestos de Ti solubles en $TiCl_4$ a $80^{\circ}C$ que permanece en el componente catalítico es inferior al 50% con respecto al contenido total de compuestos de Ti, y de preferencia inferior al 20% en peso.

10 En calidad de compuestos de Ti se utilizan de preferencia los compuestos de Ti halogenados solubles en hidrocarburo, como por ejemplo $TiCl_4$ y $TiBr_4$ y los haloalcoholatos solubles de hidrocarburo.

15 Cuando en calidad de un compuesto de Ti se utiliza $TiCl_4$ y la reacción se lleva a cabo en dicho $TiCl_4$ como medio reaccional, la temperatura de la reacción está comprendida, generalmente, entre $50^{\circ}C$ y el punto de ebullición de $TiCl_4$, en particular entre $100^{\circ}C$ y $135^{\circ}C$.

20 La separación del $TiCl_4$ en exceso, no fijado en el vehículo, se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre 80 y $135^{\circ}C$. Para promover una precipitación del producto sólido reaccional se adicionará apropiadamente un disolvente hidrocarbónico.

25 La relación por volumen entre este disolvente y $TiCl_4$ es generalmente inferior a $0,4$.

El tratamiento con $TiCl_4$ puede repetirse varias veces, por ejemplo dos.

30 Después de la reacción con $TiCl_4$ se lava el sólido con un disolvente hidrocarbónico, después de lo cual puede secarse o utilizarse en suspensión en un disolvente hidrocarbónico. Este comprende, en forma químicamente enlazada, un compuesto de Ti y un compuesto donador de

electrones ED.

El compuesto o compuestos de Ti no son extraíbles con $TiCl_4$, a $80^\circ C$ en más del 50% de preferencia en no más del 20%; el compuesto donador de electrones está presente en el componente catalítico, después del tratamiento en una cantidad de, por lo menos, 0,5 y a lo sumo 3 moles por gramo átomo de Ti.

Cuando se utiliza un compuesto de Ti insoluble en hidrocarburo, como $TiCl_3$ o composiciones que contienen $TiCl_3$ como el producto $3 TiCl_3 \cdot AlCl_3$, es preferible someter el componente catalítico a un tratamiento con compuestos como $I Cl_3$ o I_2 disueltos en diluyentes hidrocarbúricos para solubilizar y extraer una fracción del compuesto de Ti (no inferior a 20-30%).

Por consiguiente, el componente catalítico incluye como elementos esenciales de 0,5 a 10% en peso (expresado como Ti metálico) de compuestos de Ti, del 10 al 20% en peso (expresando como Mg metálico) de un dihaluro de Mg parte del cual está en forma de un complejo con el compuesto de Ti y con el compuesto donador de electrones, y de 0,5 a 3 moles de un compuesto ED donador de electrones por gramo átomo de Ti.

Cuando la preparación se lleva a cabo a partir de aductos con alcoholes, los grupos alcoxílicos pueden estar presentes en cantidades comprendidas entre 0,5 y 5% en peso.

Además de los elementos esenciales anteriormente citados pueden estar presentes también diluyentes o soportes sólidos orgánicos e inorgánicos no reactivos con haluros de Mg. Ejemplos de estos diluyentes son SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , B_2O_3 , Na_2CO_3 , polímeros tal como polietileno, po-

lipropileno, poliestireno, politetrafluoroetileno.

Los catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas y sus mezclas con etileno según el presente invento incluyen el producto de la reacción entre:

- 5 A) un compuesto de Al-alquilo, de preferencia por lo menos el 5% y hasta el 90% en forma de un producto de adición con un compuesto donador de electrones;
- B) el componente catalítico tal como se ha definido anteriormente.

10 Para la preparación del componente (A) puede utilizarse cualquier compuesto donador de electrones capaz de formar complejos con el compuesto de Al-alquilo.

15 Este componente puede prepararse antes del contacto con el componente (B), o el compuesto de Al-alquilo y el compuesto donador de electrones se ponen en contacto por separado con el componente (B).

20 Es posible también poner previamente en contacto el componente (B) primero con el compuesto donador de electrones y luego con el compuesto de Al-alquilo o viceversa.

25 El procedimiento preferido consiste en poner en contacto previamente el compuesto de Al-alquilo con el compuesto donador de electrones antes de la reacción con el componente (B).

30 La cantidad de compuesto donador de electrones utilizada para la preparación del componente (A) es tal que del 5 al 90% del Al-alquilo, de preferencia del 25 al 50%, esté en forma combinada, y generalmente esta cantidad está comprendida entre 0,1 y 0,9 moles por mol de Al-alquilo, de preferencia entre 0,2 y 0,4 moles.

Los compuestos donadores de electrones particularmente apropiados son los ésteres de ácidos aromáticos. Ejemplos de estos ésteres son los benzoatos alquílicos y sus derivados conteniendo substituyentes de alquilo, alcoxilo, hidroxilo y átomos de halógeno en el anillo bencénico.

Ejemplos de estos compuestos son: p-amino-benzoato de etilo, p-tolueno de metilo, p-hidroxibenzoato de etilo, 3,4-di-hidroxibenzoato de etilo, 3,6-dicloro-4-hidroxi-benzoato de etilo.

Otros ejemplos de ésteres útiles son los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 10 C, tal como, por ejemplo, acetilacetato de etilo, o los ésteres de ácidos inorgánicos, tal como carbonato de etilo y silicato de etilo, los fosfatos y fosfitos de alquilo.

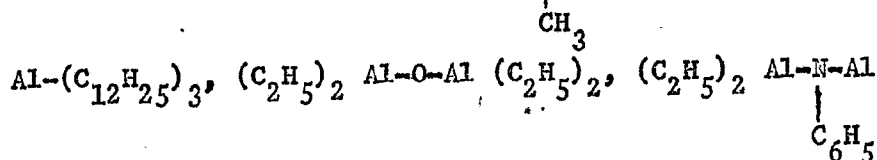
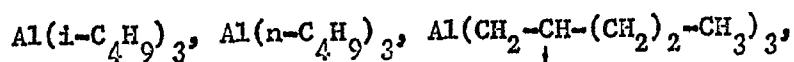
Otros compuestos donadores de electrones útiles son los éteres, cetonas, aldehidos, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, quinonas, anhídridos y haluros de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos, aminas secundarias y terciarias, amidas, lactonas, fenoles, alcoholes, isocianatos orgánicos, alquil-, aril- o cicloalquil-imidas.

Ejemplos de compuestos pertenecientes a las clases antes citadas son: gamma-lactona de ácido butírico, fenil-metil-cetona, acetofenona, acetilacetona, quinona, éter n-butílico, éter difenílico, tetrahydrofurano, éter etil-metílico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido ftálico, ácido acético, ácido oxálico, ácido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido acético, cloruro de benzoilo, benzamida, acetamida, propionamida, difenilamina, 2-metilpiridina, piridina, dimetilaminilina, p-metoxi-benzaldehído.

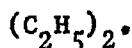
do, benzaldehído, aldehído salicílico, bencensulfonamidas, o-metil-fenil, 2,5-di-t-butilfenol, p-metoxi-fenol, p-hidroxifenol, alcohol t-butílico, etilenglicol, éter diglicol-monobutílico.

5 El compuesto de Al-alquilo apropiado para la preparación del componente (A) es generalmente un compuesto de Al-tri-alquilo o un compuesto de Al-araalquilo conteniendo dos o más átomos de Al enlazados entre sí a través de átomos de oxígeno o de nitrógeno.

10 Ejemplos de estos compuestos son: $Al(C_2H_5)_3$



15



Todavía es posible utilizar, con resultados equivalentes, también compuestos de Al-fenoxilo como los descritos en la solicitud de patente italiana nº 25217 A/75, o Al-dialquil-monohidruros.

20

Los Al-trialquilos y los compuestos conteniendo por lo menos dos átomos de Al enlazados por puente a un átomo de oxígeno o nitrógeno pueden utilizarse en combinación con haluros de Al-dialquilo o con sistemas que proporcionen dichos haluros "in situ", tal como por ejemplo, el sistema dihaluro de Al-alquilo + reactivo de Grignard.

25

Los haluros de Al-alquilo están presentes en la mezcla generalmente en una cantidad del 50% en moles.

30

El compuesto de Al-alquilo se utiliza en cantidades tales que la relación Al/Ti esté comprendida, generalmente, entre 10 y 1000, de preferencia entre 20 y 500.

Los catalizadores de este invento son útiles para la polimerización de alfa-olefinas y sus mezclas con etileno y particularmente para la preparación de polímeros y copolímeros cristalinos de propileno.

5 Además del propileno puede polimerizarse también buteno-1 y 4-metil-penten-1. Estos pueden utilizarse también para polimerizar etileno.

Los copolímeros cristalinos de propileno pueden prepararse según diversos métodos convencionales.

10 Uno de ellos consiste en pre-polimerizar el propileno hasta obtener, por lo menos 70-80% en peso del polímero total y luego polimerizar en una o mas etapas mezclas de etileno-propileno o etileno solo hasta que la cantidad de etileno polimerizado contenida en el polímero final

15 está comprendida entre 5 y 30% en peso.

Es posible también polimerizar mezclas de propileno-etileno conteniendo porcentajes relativamente bajos de etileno y de modo que el contenido de etileno polimerizado sea inferior al 5% en peso.

20 Cuando el componente (A) de los catalizadores es un compuesto de Al-alquilo no acomplexado con compuestos donadores de electrones los catalizadores son particularmente apropiados para preparar copolímeros amorfos de etileno y alfa-olefinas.

25 Los nuevos catalizadores se utilizan bajo condiciones de polimerización convencionales, o sea, la polimerización se efectua en fase líquida, en presencia o no de un disolvente hidrocarbónico inerte, o en fase gaseosa.

30 La temperatura de polimerización está comprendida, generalmente, entre 40° y 70°C y se opera a la presión atmosférica o a una presión superior.

Los ejemplos que siguen se ofrecen con fines meramente indicativos, sin que impliquen limitación alguna del presente invento.

EJEMPLO 1

5 A) Preparación del componente catalítico

Se instilaron, bajo agitación a la temperatura del ambiente y en atmósfera de nitrógeno, 8 g de benzoato de etilo a 25 g de $MgCl_2$ anhidro (contenido de $H_2O < 0,5\%$; forma cristalina alfa, diámetro de los cristales = 380 \AA) suspendido en 300 cc de n-heptano técnico. Al cabo de 1 hora se introdujeron, siempre a gotas, 39,2 g de alcohol n-butílico. La temperatura se llevó hasta $80^{\circ}C$ y se prosiguió la reacción durante 1 hora. Al término de esta operación se separó el disolvente mediante destilación a $50^{\circ}C$ y a presión reducida, obteniéndose así 70 g de producto sólido.

Se trataron 25 g del producto así obtenido, bajo agitación, con 210 cc de $TiCl_4$ a $100^{\circ}C$ durante 2 horas. Se instilaron 51 cc de heptano y bajo agitación a la suspensión. Al cabo de 15 minutos se detuvo la agitación y se decantó el sólido. El líquido se separó en caliente mediante sifonación y se lavó el sólido con 130 cc de heptano cada vez cuatro veces a $80^{\circ}C$ y las veces restantes a la temperatura del ambiente, hasta la desaparición de $TiCl_4$.

El producto se secó en parte a $50^{\circ}C$ bajo vacío y en parte se mantuvo en suspensión y se utilizó para las pruebas de polimerización.

El producto sólido seco exhibió la composición siguiente en peso: $Ti = 3,9\%$; $Mg = 16,55\%$; ben-

zoato de etilo = 8,6% (1); BuOH = 2,2% (1). (1) Determinado por análisis cromatográfico.

B) Polimerización de propileno en un disolvente

5 En una autoclave de 2,5 litros de acero inoxidable, equipada con un agitador magnético, se introdujeron 870 cc de n-hexano, previamente saturado con nitrógeno, y se mantuvo en una ligera corriente de propileno.

10 A parte, en un matraz de cola se introdujo por el orden expuesto:

130 cc de heptano, 1 g de Al-triisobutilo y 0,253 g de p-tolurato de metilo. Después de una agitación de 5 minutos se extrajeron 0,7 cc de suspensión catalítica y se adicionaron a la solución contenida en el matraz. Después de otros 5 minutos se introdujo en 15 complejo catalítico así obtenido, en una corriente de propileno, en la autoclave llevada a 45°C. Se cerró la autoclave y se introdujeron 275 cc de H₂.

20 Luego se llevó a presión a 7 at_m y la temperatura a 60°C. La polimerización se llevó a cabo durante 4 horas a presión y temperatura constantes. Al término de la polimerización se centrifugó la suspensión polimérica resultante a la temperatura del ambiente. De la centrifugación se obtuvo el polímero en polvo, que luego se secó en una estufa a 70°C 25 en atmósfera de nitrógeno.

El polímero atáctico se obtuvo mediante la evaporación de la solución centrifugada y secado.

30 El análisis del polímero tal cual (polímero en polvo + polímero atáctico) dió los datos siguientes con respecto a los residuos catalíticos, de los que es posible calcular los rendimientos:

Ti = 4,5 ppm; Mg = 22 ppm; Cl = 95 ppm.

el índice isotáctico total, calculado según la fórmula

$$II_t = \frac{II \text{ polvo} \times g \text{ de polvo}}{g \text{ de polvo} + g \text{ de polímero atáctico}}$$

resultado igual al 94%.

El II polvo es el índice relativo al polímero centrifugado y seco y se determinó mediante extracción con heptano hirviente durante 3 horas.

Otras propiedades del polímero en polvo son:

densidad aparente = 0,36 g/cm³

índice de fluidez fundido = 3,8 g/10 minutos

rigidez flexional = 14,800 kg/cm².

EJEMPLOS 2 a 5

Con respecto al ejemplo 1 se utilizó otro tipo de alcohol. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1

EJEMPLOS 6 a 11

Con respecto al ejemplo 1 se modificaron las modalidades operativas relativas a la preparación del aducto MgCl₂/alcohol n-butílico/benzoato de etilo. Los resultados se exponen en la tabla 2.

EJEMPLOS 12 a 18

Con respecto al ejemplo 1 se modificaron las relaciones entre MgCl₂, alcohol y benzoato de etilo.

Los resultados se exponen en la Tabla 3.



T A B L A 1

EJEMPLO	Aducto	Componente catalítico				Resultados de polimerización		Propiedades del polímero			
		EB	Ti	Mg	Cl	Residuos catalíticos en el polímero		I _t	II polímero	MFI	AD
						% en peso					
		Ti		Mg		ppm					
2	MgCl ₂ ·C ₂ H ₅ OH·O,2EB	7,8	4,2	17,1	59,5	6	21	94	96	4	0,43
3	MgCl ₂ ·2alcohol isoamílico·O,2EB	-	3,45	17,4	60,15	4,5	27	92,5	95	4,6	0,38
4	MgCl ₂ ·2-n-propanol·O,2EB	8,6	3,45	17,5	59,95	4,5	20	93,5	95	4,5	0,36
5	MgCl ₂ ·2C ₆ H ₅ OH·O,2EB	-	1,05	23,45	67,2	4	93	89,5	92,5	-	-

EB = etilbenzoato; MFI = Índice de fluidez fundido;

AD = densidad aparente o de masa

T A B L A 2

Ejemplo	Aducto	Modalidades de preparación	Componente catalítico				Resultados de polimerización				Propiedades del polímero	
			% en peso		Residuos catalíticos en el polímero Ti ppm	III	II polvo	MFI	AD			
			EB	Cl								
6	MgCl ₂ .2BuOH.0,2EB	EB t.a. x 1 h; BuOH 80°C x 1 h. Secado	8,6	3,9	16,55	61,35	4,5	22	94	96,5	3,8	0,36
7	MgCl ₂ .2BuOH.0,2EB	BuOH t.a. x 1 h; EB80°C x 1 h. Secado	7,6	3,8	16,9	62,05	4	14	90,5	92,5	4,2	0,40
8 (comparativo)	MgCl ₂ .2BuOH.0,2EB	EB t.a. x 1 h; BuOH 80°C x 1 h. Sifonación	2,8	5,25	16,4	60,65	12,5	45	87	92,5	-	-
9	MgCl ₂ .2BuOH.0,2EB	Aducto obtenido por fusión a 110°C durante 2 h.	8,5	3,9	14,7	56,65	4,5	15	94	95,5	3,1	0,40
10	MgCl ₂ .2BuOH.0,2EB	BuOH 80°C x 1 h. Secado EB adicionado durante la titanación.	6,9	3,25	17,1	61,8	5,5	20	92	94,5	3,3	0,45
11	MgCl ₂ .2BuOH.0,2EB	EB + BuOH t.a. x 1 h + 80°C x 1 h. Secado	7,8	4,05	16,9	60,15	4	14	92,5	95	4	0,38

EB = benzoato de etilo; MFI = Índice de fluidez fundido; Ad = densidad aparente o de masa; t.a. = temperatura ambiente.

T A B L A 3

Ejemplo	Aducto	Modalidades de preparación	Componente catalítico				Resultados de polimerización				Propiedades del polímero	
			EB	% en peso		Residuos catalíticos en el polímero	III ^b	II polvo	MFI	AD		
				Ti	Mg						Cl	
12	MgCl ₂ .2BuOH.0,3EB	Como en el ejemplo 1	7,1	18,95	62,85	5,5	37	90,5	93,5	4	0,4	
13	MgCl ₂ .2BuOH.0,3EB	"	9,4	16,85	59,35	4,5	24	91,5	94,5	3,1	0,41	
14	MgCl ₂ .3BuOH.0,2EB	"	7,7	15,2	59,15	6	19	89,5	92,5	3,9	0,43	
15	MgCl ₂ .0,5BuOH.0,2EB	"	4,7	20,15	64,1	4,5	66	90	94,5	3,5	0,4	
16	MgCl ₂ .2BuOH.0,15EB	"	7,2	15	60,35	4	17	92,5	95,5	4,3	-	
17	MgCl ₂ .6BuOH.0,6EB	Mediante fusión de los componentes a 110°C x 1 h	7,5	14,5	55,25	5	15	92,5	95,5	3	0,37	
18 comparativo	MgCl ₂ .2BuOH	BuOH 80°C x 1 h secado	-	13,9	62,95	33	172	72	88,5	-	-	

EB = etilbenzoato; MFI = Índice de fluidez fundido; AD = densidad aparente o de masa

EJEMPLO 19

En esta prueba se preparó el aducto solo a partir de $MgCl_2$ y BuOH en una relación molar 1:2, según las modalidades descritas en el ejemplo 1, con la sola excepción de que se suspendió la adición de benzoato de etilo.

El benzoato se adicionó, en una relación molar benzoato/alcohol % 0,2 durante el tratamiento con $TiCl_4$, que luego se llevó a cabo tal como se ha ilustrado en el ejemplo 1.

Se obtuvieron los resultados que se exponen a continuación.

Características del catalizador seco:

Ti = 3,25%; Mg = 17,10%; Cl = 61,80%; EB = 6,9%;
BuOH = 2,1%.

Prueba de polimerización

Residuos catalíticos en el polímero tal cual:

Ti = 5,5 ppm; Mg = 20 ppm; Cl = 86 ppm.

Índice isotáctico total (II_t) = 92,0

Índice isotáctico determinado sobre el polvo (polvo II) = 94,5%

M.F.I. del polvo = 3,3 g / 10 minutos

densidad aparente = 0,45 g/cm³

Rigidez flexional = 13250 kg/cm²

EJEMPLO 20

Se suspendieron 4,5 g de $MgCl_2$ (47,5 m. moles) en 73 cc de n-heptano, conteniendo 1,1 cc (7,3 m. moles) de benzoato de etilo a 25°C, y se dejó reaccionar durante 2 horas; a esta suspensión se adicionaron, durante 10 minutos, 100 cc de una solución heptánica de fenol (8,9 g) y se dejó reaccionar el conjunto a 80°C durante 2 horas.

Se separó el heptano a 50°C bajo vacío. El sólido blanco resultante se trató con 150 cc de $TiCl_4$ a 110°C durante 2 horas; después de este periodo de tiempo se separó el $TiCl_4$ mediante filtración y se adicionó una cantidad igual de éste. Se hizo reaccionar durante 2 horas a 110°C, luego se lavó con n-heptano a 90°C hasta la desaparición de los iones de cloro en el filtrado. El componente catalítico, después de secado bajo vacío, exhibió con el análisis la composición siguiente:

10 $Ti = 2,21\%$
 $Cl = 6,97\%$
 $EB = 7,2\%$

Este compuesto se utilizó como componente catalítico para la prueba de polimerización de propileno, que se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes:

15 5 m.moles de una mezcla de Al-trialquilos, con la composición siguiente de los gases (porcentaje en volumen) después de hidrólisis:

etano = 9
20 isobutano = 49,4
n-butano = 41,2
propano = 0,16
isobuteno = 0,24

se hicieron reaccionar a la temperatura del ambiente con 1,25 m.moles de p-toluenato de metilo en 80 cc de n-heptano (anhidro y desulfurado) durante 5 minutos.

25

Se puso en contacto 50 cc de esta solución con 100 mg del componente catalítico; los 30 cc restantes se diluyeron hasta 1000 cc con n-heptano y se introdujo bajo presión de nitrógeno, en una autoclave de acero con una capacidad de 3000 cc, equipada con un agitador de ancla magné

30

tico y un termómetro, termorregulada a 40°C, en la que se hizo fluir propileno.

De igual modo se introdujo luego la suspensión del componente catalítico. Después de cerrar la autoclave se adicionó hidrógeno hasta una presión parcial de 0,1 atm., luego se calentó hasta 60°C bajo alimentación simultánea de propileno hasta una presión total de 5 atm. Esta presión se mantuvo constante durante toda la polimerización prosiguiendo la alimentación de monómero.

Después de cuatro horas se detuvo la polimerización y se aisló el polipropileno mediante tratamiento con metanol y acetona. Se obtuvieron 375 g de polipropileno, correspondiente a un rendimiento de 170.000 g de polímero/g de Ti, siendo el residuo heptánico del 92%;

$\eta_i = 1,90$ dl/g.

EJEMPLO 21

Se operó como en el ejemplo 20, con la sola excepción de que se utilizaron 95 m. moles de 4-terci-butilfenol en lugar de fenol.

Un análisis del producto obtenido después de la reacción con $TiCl_4$ y secado bajo vacío dió los porcentajes en peso siguientes:

Ti = 2,49; Mg = 20,07; benzoato de etilo = 9

La prueba de polimerización, repetida como en el ejemplo 20, dió los resultados siguientes: g de polímero/g de Ti = 230.000; residuo heptánico = 92,5%;

$\eta_i = 1,54$ dl/g.

EJEMPLO 22

Se operó como en el ejemplo 20, con la sola excepción de que se utilizaron 95 m. moles de p-cresol en lugar de fenol.

La prueba de polimerización llevada a ca

bo bajo las condiciones del ejemplo 20; dió los resultados siguientes.

g de polímero/g de Ti = 220.000; residuo heptánico = 92%;

$$\eta_i = 1,85 \text{ dl/g.}$$

5

EJEMPLO 23.

Se operó como en el ejemplo 20, con la sola excepción de que se utilizarón 95 m. moles de beta-naftol en lugar de fenol.

10

La prueba de polimerización llevada a cabo bajo las mismas condiciones del ejemplo 20 dió los resultados siguientes:

g de polímero/g de Ti = 230.000; residuo heptánico = 91,5%;

$$\eta_i = 2,00 \text{ dl/g.}$$

EJEMPLO 24

15

Se suspendieron en 200 cc de n-heptano 17,41 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 3,3 \text{ n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (51 m.moles), obtenido en forma microsferoidal (diámetro de las partículas < 50 micras) mediante un proceso de "spray-cooling" a partir de $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ por medio de un aparato NIRO ATOMIZER, y a 0°C

20

se instilaron simultáneamente 2,9 cc (25,6 m.moles) de cloruro de benzoilo y 100 cc de TiCl_4 . Después de 30 minutos, al término de la instilación, se adicionaron 200 cc de TiCl_4 y la temperatura se llevó gradualmente hasta 110°C. Se hizo reaccionar durante 1 hora; luego se separó por filtra-

25

ción el componente sólido y se llevó a cabo un tratamiento con 200 cc mas de TiCl_4 . Después de una reacción de 2 horas a 110°C se separó por filtración TiCl_4 y se lavó el sólido con n-heptano a 90°C hasta la desaparición de los iones de cloro en el filtrado. El componente catalítico, sometido a análisis, exhibió la composición porcentual siguiente:

30

te:

en una prueba de polimerización bajo las mismas condiciones del ejemplo 1 con la sola diferencia de que la presión se mantuvo a 9 atm.

5 Se obtuvieron 465 g de polímero (rendimiento: 230 kg de polímero/g de Ti) con residuo heptánico de 92.

EJEMPLO 26

10 Se repitió el ejemplo 25 con la sola diferencia de que se utilizó una solución de 0,885 moles de $n-C_4H_9MgCl$ en éter dibutílico.

La composición ponderal del producto sólido después de la reacción con $TiCl_4$ fue: Ti = 2,92; Mg = 20; Cl = 62,9; benzoato de etilo = 6,7.

15 Se utilizaron 0,057 g del sólido en una prueba de polimerización de propileno bajo las mismas condiciones que las del ejemplo 25.

Se obtuvieron 385 g de polímero (rendimiento = 203 kg de polímero/g de Ti) con un residuo heptánico de 93,5.

20 EJEMPLO 27.

25 Se hizo reaccionar a 40°C durante 1 hora y luego a 60°C durante otra hora 9,72 g de Mg metálico en forma de escamas de 35-50 mallas con una solución en tolueno de 4 moles de C_2H_5OH , conteniendo HCl anhidro en una relación HCl/Mg de 2,77.

Se adicionaron 20 g del sólido a 500 cc de n-heptano en donde se disolvió benzoato de etilo en una relación a 0,2 moles por g-átomo de Mg. La suspensión se calentó a 60°C durante 1 hora.

30 Se hicieron reaccionar 200 cc de la suspensión con $TiCl_4$ a 120°C durante 2 horas con una relación

Ti/Mg de 20.

La suspensión se filtró en caliente y el sólido se lavó con n-heptano hasta la desaparición de $TiCl_4$.

5

Se utilizaron 0,043 g del sólido en una prueba de polimerización bajo las mismas condiciones del ejemplo 25.

Se obtuvieron 270 g de polímero con un residuo heptánico de 90.

10

EJEMPLO 28.

Se sometió a reflujo, durante 100 horas, 30 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ con 1000 cc de $(CH_3)_3 SiCl$.

15

El producto sólido, separado por filtración y lavado con n-heptano, se secó a 60°C. Mostró un contenido de agua del 0,71% en peso.

20

Se suspendieron 9,1 g del producto en 100 cc de n-heptano y a continuación se instilaron 0,194 moles de C_2H_5OH y 0,016 moles de benzoato de etilo disueltos en 25 cc de n-heptano. Se hizo reaccionar la mezcla durante 1 hora a la temperatura del ambiente y luego se le adicionaron 350 cc de $TiCl_4$ y se hizo reaccionar a 100°C durante 2 horas. La suspensión se filtró en caliente y el sólido se lavó con n-heptano hasta la desaparición de $TiCl_4$, y luego se secó.

25

La composición en peso fue: Ti = 3,5%; Mg = 17,3%; Cl = 58%; etilbenzoato 9%.

Se utilizaron 0,037 g del sólido en una prueba de polimerización de propileno bajo las mismas condiciones del ejemplo 20.

30

Se obtuvieron 190 g de polímero (rendimiento = 153 kg de polímero/g de Ti) con un residuo hep-

tánico de 91,1.

EJEMPLO 29

Se siguió el mismo procedimiento del ejemplo 28 con la sola diferencia de que se utilizó $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

La prueba de polimerización de propileno dió los resultados siguientes: rendimiento = 164 kg de polímero / g de Ti; residuo heptánico = 91.

= . =

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1.- Un procedimiento para la preparación de catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas, en particular propileno y mezclas de alfa-olefinas entre si y/o con etileno, caracterizado porque en su realización comprende hacer reaccionar un compuesto catalítico

A) constituido por un compuesto de al-alquilo formando un aducto con un compuesto donador de electrones, en el que el aducto esta presente en proporción preferentemente comprendida entre 5 y 90%.

y un componente catalítico

B) constituido por un dihaluro de Mg químicamente confirmado con un producto sólido formado por un compuesto de Ti y un compuesto donador de electrones, cuyo producto sólido resulta de la reacción entre un compuesto de Ti soluble en un hidrocarburo con por lo menos una de las substancias siguientes:

(1) una mezcla de un compuesto donador de electrones

ED no conteniendo átomos de hidrógeno activo y un aducto (a) de un dihaluro de Mg con, por lo menos, un compuesto donador de electrones AH conteniendo átomos de hidrógeno activo, presente en el aducto en una cantidad de, por lo menos, 0,5 moles/mol de dihaluro de Mg, y reaccionando el compuesto donador de electrones ED en una cantidad de, por lo menos, 0,05 moles/mol del compuesto AH del aducto;

5

(2) un aducto (b) obtenido de, por lo menos, un dihaluro de Mg con un compuesto AH y ED, tal como se ha definido anteriormente, estando presente el compuesto ED en una cantidad comprendida entre 0,05 y 1 mol/mol del compuesto AH, y preparándose el aducto (b) según métodos convencionales sin incluir tratamientos de co-molturación del compuesto ED y del dihaluro de Mg;

10

15

resultando de la reacción un catalizador sólido en el que la cantidad del compuesto ED que permanece en él después de extracción con $TiCl_4$ a 80°C durante 2 horas está comprendida entre 0,3 y 3 moles átomo gramo de Ti, y siendo la cantidad de compuestos de Ti extraíbles con $TiCl_4$ a 80°C inferior al 50%.

20

2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se prefiere para la reacción preparativa en calidad de componente catalítico (Λ) un Al-trialquilo formando un aducto con un éster de alquilo, arilo o cicloalquilo de un ácido aromático, de preferencia ácido benzoico, en el que el aducto de Al-trialquilo está presente en proporción del 5 al 90%.

25

3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su rea-

30

lización el aducto (a) y/o (b) del componente catalítico B) comprende de 0,5 a 6 moles/mol de dihaluro de Mg, de un compuesto donador de electrones conteniendo átomos de hidrógeno activo, elegido entre alcoholes alifáticos y cicloalifáticos, fenol y fenoles no orto-substituidos.

5

4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se prefiere en calidad de componente catalítico B) un producto preparado haciendo reaccionar $TiCl_4$ con un aducto obtenido de un dihaluro de Mg, 0,5-6 moles de un alcohol alifático o cicloalifático o de fenol o un derivado respectivo no orto-substituido, y un compuesto donador de electrones elegido entre los ésteres de alquilo, arilo y cicloalquilo de los ácidos aromáticos, presente en una cantidad de 0,05-1 mol/mol del compuesto conteniendo átomos de hidrógeno activo.

10

15

5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se prefiere mas especialmente en calidad de componente catalítico B) un producto preparado haciendo reaccionar $TiCl_4$ con un aducto (a) y con un compuesto donador de electrones ED elegido entre los ésteres de alquilo arilo y cicloalquilo de los ácidos aromáticos, haciendose reaccionar este compuesto ED en una cantidad de, por lo menos, 0,05 moles/mol del compuesto AH del aducto (a).

20

25

6.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque opcionalmente del mismo modo especial se prefiere en calidad de componente catalítico B) un producto preparado haciendo reaccionar $TiCl_4$ con un aducto (a) y con un compuesto donador de electrones ED formado "in situ" mediante reacción de esterificación entre el alcohol del aducto (a) y un haluro de un

30

ácido aromático, en particular cloruro de benzoilo.

7.- Un procedimiento para la preparación de catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 31 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 JUL. 1978

P.a.

JAIME ISERN

n. p.


Firmado: JESUS PICAZO

mc.