



ESPAÑA

20 ENE. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	10	A1
21	474.518		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	25-10-1978		

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77/11974	1-11-1977	Holanda
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE 1-ALQUENOS Y DE COPOLIMERIZACION DE 1-ALQUENOS ENTRE SI O CON ETILENO"		
71 SOLICITANTE (ES)		
STAMICARBON B.V.		
(2937 ES)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
P.O. Box 10, Geleen, Holanda		
72 INVENTOR (ES)		
Jacobus Antonius LOONTJENS		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		
(P.-70.106)		

1 La invención se refiere a un procedimiento
de polimerización de 1-alquenos y de copolimerización de
1-alquenos entre sí o con etileno, con uso de un sistema
de catalizador que consta de un componente de halogenuro
5 de titanio sobre un soporte de halogenuro de magnesio al
menos virtualmente anhidro, y un componente de organoalumi-
nio que contiene un complejo de un compuesto orgánico de
aluminio con un éster de un ácido orgánico que contiene oxí-
geno.

10 Se conoce un procedimiento de este tipo por
la Solicitud de patente Holandesa 7208558, abierta a la
inspección pública, que describe un sistema de catalizador
para la polimerización de 1-alquenos, en el que el componen-
te de halogenuro de titanio consta de un halogenuro de ti-
15 tanio sobre un soporte de halogenuro de magnesio anhidro,
y en el que el componente de organoaluminio empleado es el
producto de la reacción de adición entre un compuesto de
trialcohol-aluminio y un éster de un ácido orgánico que con-
tiene oxígeno. Un producto de una reacción de adición, tal
20 como se usa en este procedimiento conocido, consta usual-
mente de una mezcla de un complejo del compuesto de trial-
cohol-aluminio y el éster por un lado, y compuesto de trial-
cohol-aluminio libre por el otro. Un sistema de catalizador
de este tipo es particularmente activo en la polimerización
25 de propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, y otros 1-alque-
nos, pero la estereoespecificidad deja algo que desear.

 Según la patente española 450.725, el compo-
nente de aluminio contiene también un halogenuro de dial-
cohol-aluminio, y el componente de organoaluminio está pre-
30 feriblemente exento de compuesto de trialcohol-aluminio

1 que no forma complejo, como resultado de lo cual se logra
una mejor estereoespecificidad, pero aún no es completamen
te satisfactorio. Los poli-1-alquenos atácticos tienen un
mercado muy limitado, de modo que es necesario reducir más
5 su formación como subproductos en la preparación del pro-
ducto isotáctico.

Se ha encontrado ahora que la estereoespeci-
ficidad de tal sistema de catalizador puede mejorarse con-
siderablemente usando como soporte un halogenuro de magne-
sio que no sólo está al menos virtualmente exento de agua,
10 sino también al menos virtualmente exento de óxido de mag-
nesio, y que se prepara calentando un halogenuro de magne-
sio que contiene agua y/u óxido de magnesio en una corrien-
te de vapor de halogenuro de carbono y/o una mezcla gaseosa
de monóxido de carbono y un halógeno.
15

Según la invención, se polimerizan 1-alque-
nos o se copolimerizan 1-alquenos entre sí o con etileno,
usando un sistema de catalizador que contiene un componen-
te de halogenuro de titanio sobre un soporte de halogenuro
de magnesio al menos virtualmente anhidro, y un componente
de organoaluminio que contiene un complejo de un compuesto
orgánico de aluminio con un éster de un ácido orgánico que
contiene oxígeno, caracterizado porque el soporte usado es
un halogenuro de magnesio que también está al menos virtual-
20 mente exento de óxido de magnesio libre, y que se ha prepa-
rado calentando un halogenuro de magnesio que contiene agua
y/u óxido de magnesio en una corriente gaseosa de vapor de
halogenuro de carbono y/o una mezcla de monóxido de carbo-
no y un halógeno.
25

30 Las expresiones "al menos virtualmente anhi

1 dro y al menos virtualmente exento de óxido de magnesio"
quieren decir que la concentración de agua u óxido de mag-
nesio en el halogenuro de magnesio es insignificante, por
ejemplo para el agua al menos inferior a 0,2% en peso, y
5 preferiblemente como máximo 0,1% en peso, y por ejemplo pa
ra el óxido de magnesio al menos inferior a 0,1, y preferi
blemente como máximo 0,01, calculado como meqg. de base
que puede valorarse con un ácido fuerte diluido, por ej.
ácido clorhídrico 0,1 N, por gramo de halogenuro de magne-
10 sio.

El halogenuro de magnesio a emplear en par-
ticular es bromuro de magnesio, y preferiblemente cloruro
de magnesio. El material de partida puede ser cualquier ha
logenuro de magnesio que contiene agua y/u óxido de magne-
15 sio, por ejemplo el producto comercial $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ó $MgCl_2 \cdot$
 $4H_2O$. El material de partida usado preferiblemente es un
halogenuro de magnesio que se ha deshidratado del modo usual,
por ej. el producto comercial "cloruro de magnesio anhidro".
Tal producto contiene usualmente algo de óxido de magnesio
20 demás de algo de agua residual. El material de partida se
calienta entonces a una temperatura de 300 a 700°C en un
flujo o corriente de vapor de halogenuro de carbono y/o una
mezcla gaseosa de monóxido de carbono y un halógeno. La mez
cla gaseosa puede haberse obtenido también a partir de fos-
25 geno que se ha disociado en gran proporción en monóxido de
carbono y cloro a la temperatura de reacción. El halogenu-
ro de carbono usado preferiblemente es tetracloruro de car
bono o tetrabromuro de carbono, aunque pueden usarse tam-
bién otros halogenuros de carbono que son gaseosos a la
30 temperatura de reacción, como por ej. hexacloroetano. Pre-

1 feriblemente, el halogenuro de carbono contiene no más de
dos átomos de carbono por molécula. Si se desea, la mezcla
gaseosa puede contener además otros componentes, por ej.
halogenuros de hidrógeno o dióxido de carbono, pero no es
5 necesario.

La relación molar más útil de monóxido de
carbono y halógeno en la mezcla gaseosa es aproximadamente
1:1, pero pueden emplearse otras relaciones, por ejemplo,
entre 0,1:1 y 10:1, preferiblemente entre aproximadamente
10 0,5 : 1 y aproximadamente 2:1.

Tal procedimiento para preparar un halogenu
ro de magnesio es conocido como tal, y se describe, por ej.
en la Memoria descriptiva de la patente Francesa 1.256.365
en la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº
15 1.702.301, y en la Memoria descriptiva de la patente Alema
na 379.203. Sin embargo, estas publicaciones no tienen na
da que ver con la polimerización de 1-alquenos.

El tiempo de calentamiento es, por ej. de 5
a 100 horas, y preferiblemente 10 a 30 horas.

20 Después del tratamiento, el halogenuro de
magnesio se deja enfriar, tras lo cual se incorpora en el
sistema de catalizador.

El procedimiento según la invención se usa
especialmente en la polimerización esteroespecífica de 1-alque
25 nos con 3-6 átomos de carbono por molécula, tales como pro
pileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno y 1-hexeno, y en la co
polimerización de estos 1-alquenos entre sí y con etileno.
Pueden prepararse tanto copolímeros con una distribución
al azar de las diversas unidades de monómeros, como copolí
30 meros de bloque. Si se usa etileno como comonomero, usual-

1 mente se incorpora en cantidades pequeñas, por ej. como má-
ximo 30, y particularmente entre 1 y 15% en peso.

En el componente de halogenuro de titanio,
al halogenuro de titanio está soportado por el halogenuro
5 de magnesio que está exento de agua y óxido de magnesio.
El compuesto de titanio usado puede ser cualquier compuesto
halogenado de titanio divalente, trivalente o tetravalente,
incluyendo compuestos en los que parte de las valencias de
titanio se usan para enlaces distintos de los usados con
10 átomos de halógeno. Los halógenos a emplear son especial-
mente cloro, bromo y yodo, y más particularmente cloro. Son
ejemplos el $TiCl_3 \cdot TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 y
 $Ti(\text{isobutoxi})_2Cl_2$.

El halogenuro de titanio está preferiblemen-
15 te en forma de complejo con una base de Lewis. Aunque puede
usarse cualquier base de Lewis conocida como componente de
catalizador, se prefieren los ésteres de ácido orgánicos
que contienen oxígeno, y más en particular los ésteres de
ácidos carboxílicos aromáticos, tales como por ej. benzoato
20 de etileno, p-metoxi benzoato de etilo, benzoato de n-butilo,
toluato de metilo, y ftalato de dimetilo. Otros ejemplos
de ésteres adecuados son los ésteres de ácidos carboxíli-
cos alifáticos saturados, tales como por ej. acetato de eti-
lo, propionato de amilo y butirato de metilo, y ésteres de
25 ácidos carboxílicos alifáticos no saturados, como por ej.
metacrilato de metilo, acrilato de etilo y maleinato de di-
metilo. El componente de ácido del éster contiene usualmen-
te 1-9 átomos de carbono por molécula o es un ácido graso
natural, mientras que el componente de alcohol de los éste-
30 res contiene usualmente 1-6 átomos de carbono por molécul-

1 la. Otros ejemplos de bases de Lewis adecuados son la trietilamina, piridina, etilendiamina, nitrobenzeno y éter dietílico.

5 Los complejos de un halogenuro de titanio y una base de Lewis pueden obtenerse de cualquier modo conocido, poniendo juntos los componentes del complejo.

10 El halogenuro de titanio puede ponerse sobre el soporte de cualquier modo conocido, por ej. por simple mezcla, preferiblemente triturando los componentes juntamente. Si se usa un complejo de un halogenuro de titanio y una base de Lewis, es posible formar primero el complejo y después ponerlo sobre el soporte, o poner primero el halogenuro de titanio sin formar complejo sobre el soporte y después añadir la base de Lewis, bien antes o después de la
15 adición del componente de organoaluminio. El contenido de titanio del componente de halogenuro de titanio dispuesto sobre un soporte está comprendido usualmente entre 0,1 y 10% en peso. La base de Lewis está contenida en el componente de halogenuro de titanio en una cantidad de, por ej. 0
20 a 5 moléculas por átomo de titanio.

El componente de organoaluminio comprende un complejo de un compuesto orgánico de aluminio, especialmente un compuesto de trialcohol-aluminio, con un éster de un ácido orgánico que contiene oxígeno. Los ésteres seleccionables son los mismos ésteres que pueden usarse en el
25 componente de halogenuro de titanio, y en este caso también particularmente los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos. Para mayor brevedad, se remite a los anteriores. Son compuestos de trialcohol-aluminio adecuados, en particular,
30 el trietil-aluminio, tripropil-aluminio, triisobutil-alumi-

1 nio, triisoprenil-aluminio, trihexil-aluminio, y trioctil-
-aluminio, aunque también pueden usarse otros compuestos
de trialcoholil-aluminio. El halogenuro de dialcoholil-aluminio
usado en particular es un cloruro o bromuro. El cloruro y
5 el bromuro de dietil-aluminio son particularmente adecua-
dos, pero pueden usarse otros halogenuros de dialcoholil-alu-
minio, preferiblemente con 1-10 átomos de carbono en el
grupo alcoholilo, como por ej. cloruro de di-n-butil-aluminio
y cloruro de metil-n-butil-aluminio.

10 La proporción atómica Al/Ti está comprendi-
da en general entre 10 y 1000; la relación moléculas-atómos
de la cantidad total de base de Lewis ligada en el catali-
zador a Ti está comprendida generalmente entre 5 y 500.

15 El componente de organoaluminio contiene tam-
bién un compuesto de organoaluminio que no está en forma de
complejo, además del complejo de un compuesto de organoalu-
minio con un éster de un ácido orgánico que contiene oxíge-
no.

20 Además, el componente de organoaluminio con-
tiene preferiblemente tanto un compuesto de trialcoholil-alu-
minio como un compuesto de halogenuro de dialcoholil-alumi-
nio, o una mezcla de un compuesto de dialcoholil-magnesio y
un dihalogenuro de un monoalcoholil-aluminio. Los grupos al-
coholilo de los compuestos de organoaluminio contienen prefe-
25 riblemente 1-10 átomos de carbono cada uno. Los grupos al-
coholilo de los compuestos de dialcoholil-magnesio contienen
preferiblemente 1-10 átomos de carbono cada uno, o son gru-
pos palmitilo o estearilo. Son ejemplos de compuestos de
dialcoholil-magnesio adecuados el dietil-magnesio, di-n-bu-
30 til-magnesio, di-n-hexil-magnesio y di-n-octil-magnesio.

1 El dihalogenuro de monoalcohol-aluminio es preferiblemente
un cloruro o bromuro. El dicloruro o bromuro de etil-alumi
nio es particularmente adecuado, pero también pueden usar-
se otros dihalogenuros de monoalcohol-aluminio, preferible
5 mente con 1-10 átomos de carbono en el grupo alcohol, tal
como dicloruro de isopropil-aluminio, dibromuro de n-butil
-aluminio o dicloruro de n-octil-aluminio. La proporción
molar entre el compuesto de dialcohol-magnesio y el dihalo
genuro de monoalcohol-aluminio puede estar comprendida en-
10 tre, por ej. 0,1 y 1, y preferiblemente entre 0,3 y 0,6.
Las proporciones molares demasiado elevadas dan lugar a ca
talizadores insuficientemente estereoespecíficos, y las
proporciones molares demasiado bajas a una insuficiente ac
tividad del catalizador.

15 Se usa preferiblemente la cantidad estequio
métrica de éster con respecto al compuesto de trialcohol-
-aluminio, aparte de la cantidad de éster que, en su caso,
pueda usarse como constituyente del componente del haloge
nuro de titanio. Pueden usarse cantidades mayores o meno
res que la estequiométrica, pero no ofrecen ventaja alguna.

20 La cantidad estequiométrica exacta de éster
con respecto al compuesto de trialcohol-aluminio puede de
terminarse por medio de valoración con microondas del com
puesto de trialcohol-aluminio con el éster, del modo des
25 crito en *Analytical Chemistry* 37 (1965), pags. 229-233. En
las condiciones de polimerización usadas, un valor normal
de la cantidad estequiométrica molar de éster con respecto
al compuesto de trialcohol-aluminio es de alrededor de 1:1,5.
El valor encontrado depende del grado de pureza y de las
30 concentraciones y puede estar comprendido, por ej. entre

1 1:1,0 y 1 : 2,0, y particularmente entre 1:1,2 y 1:1,6.

Las condiciones en las que se efectúa la
reacción de polimerización por medio del nuevo catalizador
no difieren de las conocidas en la técnica. La reacción puede
5 de efectuarse en fase gaseosa o en presencia de un vehícu-
lo. El vehículo puede ser inerte o puede ser un monómero
en forma líquida. Son ejemplos de vehículos adecuados los
hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y aro-
mático/alifáticos mixtos con 3-8 átomos de carbono, tales
10 como propileno, 1-buteno, butano, isobutano, n-hexano, n-
-heptano, ciclohexano, benceno, tolueno y los xilenos.

La temperatura de polimerización esta com-
prendida usualmente entre -80 y 150°C, y preferiblemente
entre 40 y 100°C. La presión puede estar comprendida, por
15 ej. entre 1 y 30 atmósferas.

Si se desea, el peso molecular del polímero
puede controlarse durante la polimerización, por ej. efec-
tuando la polimerización en presencia de hidrógeno u otro
regulador conocido del peso molecular.

20 Para preparar copolímeros de bloque puede
usarse cualquier secuencia deseada de adición de monómeros.

El procedimiento según la invención es par-
ticularmente importante en la preparación de polipropileno
isotáctico, de copolímeros al azar de propileno con canti-
25 dades pequeñas de etileno, y de copolímeros de bloque de
propileno y etileno.

La invención se ilustrará con referencia a
los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo I

30 Se deshidrata $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ calentándolo en

1 una corriente de cloruro de hidrógeno gaseoso durante 10
horas a 100°C, después 20 horas a 200°C, y finalmente 20
horas a 400°C. El análisis muestra que el producto (produc
to a) contiene aún 0,6% en peso de agua y 0,02 meqg. de ba
5 se valorable por gramo de cloruro de magnesio.

Parte del producto a se calienta después a
700°C en una atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. El
análisis muestra que este producto (producto b) contiene
como máximo 0,1% en peso de agua y también 0,35 meqg de ba
10 se por gramo de cloruro de magnesio.

Otra parte de producto a se calienta a 700°C
en una corriente gaseosa de una mezcla equimolecular de Cl_2
+ CO durante 24 horas. El producto (producto c) contiene
 $\leq 0,1\%$ en peso de H_2O y $\leq 0,01$ meqg de base por g de
15 cloruro de magnesio.

6,5 ml de benzoato de etilo anhidro disuel-
tos en 75 ml de gasolina anhidra, principalmente n-hexano,
se añaden a 0°C a una disolución de 5 ml de TiCl_4 en 125
ml de gasolina que se purga con nitrógeno seco, y el com-
20 plejo resultante de $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ precipita. Este pre-
cipitado se filtra y se seca en una atmósfera de nitrógeno
exenta de agua.

0,43 g de complejo de $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ y
5,60 gramos de producto c se trituran conjuntamente en un
25 molino de bolas de acero inoxidable durante 17 horas en
una atmósfera de nitrógeno.

1,3 l de gasolina anhidra, 0,52 ml de trie-
til-aluminio, 0,52 ml de benzoato de etilo, 0,58 ml de clo-
ruro de dietil-aluminio, y 0,37 g del producto triturado
30 en suspensión en 50 ml de gasolina se introducen sucesiva-

1 mente en un autoclave de acero inoxidable de 2,5 litros que
 está provisto de un agitador mecánico, y se barre con nitró
 5 geno seco. (El trietil-aluminio y el benzoato de etilo es-
 tán presentes en cantidades que corresponden a la estequio
 métrica, determinada por valoración con microondas). Una
 vez que el autoclave se ha calentado a 60°C, la presión se
 aumenta a 4 atm. por medio de propileno y se mantiene en
 este valor. La reacción de polimerización se detiene al ca
 10 bo de 1 hora, y el producto pulverulento blanco se aísla
 por filtración.

Los resultados de la polimerización se dan
 en la Tabla A.

Experimento comparativo 1

15 El catalizador se prepara de igual modo que
 en el Ejemplo I, pero se usa producto a como componente en
 lugar de producto c. Las condiciones de polimerización son
 las mismas que las del Ejemplo I; los resultados se dan en
 la Tabla A.

Experimento comparativo B

20 El catalizador se prepara del mismo modo que
 en el Ejemplo I, pero se usa producto b como componente, en
 lugar de producto c. Las condiciones de polimerización son
 las mismas que las del Ejemplo I; los resultados se dan en
 la Tabla A.

25

Tabla A

Ejemplo	Meqg de base/g. de MgCl ₂	% en peso de H ₂ O	actividad, % de pro g de PP/ mmol de ducto so luble (2)
			Ti.h.P C ₃ (1)
30 I	≤ 0,01	≤ 0,1	350 5,5

1

Tabla A (continuación)

Ejemplo	Meqg de base/g. de $MgCl_2$	% en peso de H_2O	actividad, g de PP/mmol de $Ti.h.P_{C_3}$	% de producto soluble (2)
			(1)	

5

Exp. comp. 1 0,02 0,6 230 7,8

Exp. comp. 2 0,31 $\leq 0,1$ 315 7,4

1) P_{C_3} - indica la presión parcial de propileno en el reactor; PP significa el polipropileno obtenido.

10

2) Polímero que es soluble en el medio de polimerización.

Ejemplo II

15

Se deshidrata $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ calentándolo en una corriente de cloruro de hidrógeno gaseoso durante 10 horas a 100°C, después a 200°C durante 20 horas, y finalmente durante 20 horas a 400°C. El análisis muestra que el producto (producto d) contiene 1,0% en peso de H_2O y 0,05 meqg de base por gramo de $MgCl_2$.

20

Parte del producto d se calienta a 700°C en una atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. Este producto (producto e) contiene $\leq 0,1\%$ en peso de H_2O y 0,38 meqg de base por gramo de $MgCl_2$.

25

Otra parte del producto d se calienta a 700°C en una corriente de una mezcla equimoleculares de $CO + Cl_2$ durante 24 horas. El producto (producto f) contiene $\leq 0,1\%$ en peso de H_2O y $\leq 0,01$ meqg de base por gramo de $MgCl_2$.

30

0,44 gramos del complejo de $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ (preparado como se ha descrito en el Ejemplo I) y 5,75 gramos de producto f se trituran conjuntamente en un molino de bolas de acero inoxidable durante 17 horas en una at

1 mósfera de nitrógeno.

5 1,3 l. de gasolina anhidra, 0,62 ml de trietil-aluminio, 0,52 ml de benzoato de etilo, 0,58 ml de cloruro de dietil-aluminio, y 0,35 g del producto triturado en suspensión en 50 ml de gasolina, se introducen sucesivamente en un autoclave de acero inoxidable de 2,5 litros que está provisto de un agitador mecánico, y se barre con nitrógeno. Una vez que la presión en el autoclave se ha elevado a 4 atm. por medio de propileno, la temperatura se eleva a 10 60°C, y la presión y la temperatura se mantienen constantes. La polimerización se detiene al cabo de la hora y el producto pulverulento blanco se aísla por filtración.

Los resultados de la polimerización se dan en la Tabla B.

15 Experimento comparativo 3

El catalizador se prepara del mismo modo que en el Ejemplo II, pero se usa producto d como componente en lugar de producto f. Las condiciones de polimerización son las mismas que en el Ejemplo II. Los resultados se dan en la Tabla B.

20 Experimento comparativo 4

El catalizador se prepara del mismo modo que en el Ejemplo II, pero se usa producto e como componente en lugar de producto f. Las condiciones de polimerización son las mismas que en el Ejemplo II. Los resultados se dan en la Tabla B.

30

1

Tabla B

Ejemplo	meqg de base/ g de $MgCl_2$	% en peso de agua	actividad, g de PP/mmol de Ti.h.P. C ₃	% de pro ducto so luble
5 II	$\leq 0,01$	$\leq 0,1$	420	5,6
Exp. comp. 3	0,05	1,0	330	7,2
Exp. comp. 4	0,38	$\leq 0,1$	420	7,6

Ejemplo III

10 El catalizador se prepara de modo similar al del Ejemplo II, pero en este caso 1,92 g del complejo de $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ se molturan con 3,78 g de producto f.

15 La polimerización se efectúa de modo similar al del Ejemplo II, pero el autoclave se alimenta ahora con 1,3 l. de gasolina anhidra, 3,1 ml de trietil-aluminio, 2,6 ml de benzoato de etilo, 2,9 ml de cloruro de dietil-aluminio, y 0,50 g del producto molido en suspensión en 50 ml de gasolina.

Los resultados de la polimerización se dan en la Tabla C.

20 Experimento comparativo 5

El catalizador se prepara del mismo modo que en el Ejemplo III, pero se usa producto d como componente en lugar de producto f. Las condiciones de polimerización son las mismas que las del Ejemplo III. Los resultados se dan en la Tabla C.

25 Experimento comparativo 6

30 El catalizador se prepara del mismo modo que en el Ejemplo III, pero se usa producto e como componente en lugar de producto f. Las condiciones de polimerización son las mismas que en el Ejemplo III. Los resultados

1 se dan en la Tabla C.

Tabla C

Ejemplo	meqg de base/ g de $MgCl_2$	% en peso de H_2O	actividad, g de PP/mmol de $Ti.h.P_{C_3}$	% de pro ducto so luble
III	$\leq 0,01$	$\leq 0,1$	220	4,0
Exp. comp. 5	0,05	1,0	180	5,0
Exp. comp. 6	0,38	$\leq 0,1$	130	5,7

Ejemplo IV

10 El catalizador se prepara del mismo modo que en el Ejemplo II, pero en este caso 1,76 g del complejo de $TiCl_4.C_6H_5COOC_2H_5$ se molturan con 3,42 gramos de producto f.

15 La polimerización se efectúa de modo similar al del Ejemplo II, pero en el reactor se introducen ahora sucesivamente 1,3 l de gasolina, 0,62 ml de trietil-aluminio, 0,52 ml de benzoato de etilo, 0,58 ml de cloruro de dietil-aluminio, y 0,11 g del producto molido en sus_u pensión en 50 ml de gasolina.

20 La actividad media de polimerización es de 200 g de PP/mmol de $Ti.h.P_{C_3}$, y el contenido de material soluble en el medio de polimerización es de 2,1%.

Ejemplo V

25 El catalizador se prepara del mismo modo que en el Ejemplo II, pero en este caso 2,18 gramos de complejo de $TiCl_4.C_6H_5COOC_2H_5$ se molturan con 3,04 gramos de producto f.

30 La polimerización se efectúa de modo similar al del Ejemplo II, pero en el autoclave se introducen ahora sucesivamente 1,3 l. de gasolina anhidra, 0,62 ml de

1 trietil-aluminio, 0,52 ml de benzoato de etilo, 0,58 ml de
cloruro de dietil-aluminio, y 0,082 g del producto molido
en suspensión en 50 ml de gasolina.

5 La actividad media de polimerización es de
200 g de PP/mmol de $Ti.h.P_{Cl}$, y el contenido de polímero
soluble en el medio de polimerización es de 2,2%.

Ejemplo VI

El catalizador se prepara del mismo modo
que en el Ejemplo II, pero se molturan 2,64 gramos del com-
10 plejo de $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ con 2,52 gramos de producto f.

1,3 litros de gasolina anhidra, 1,90 ml de
tri-n-butilaluminio, 0,75 ml de benzoato de etilo y 0,067
gramos del producto molido puestos en suspensión en 50 ml
de gasolina se alimentan sucesivamente a un autoclave de
15 2,5 litros de acero inoxidable que está provisto de un agi-
tador mecánico y se purga con nitrógeno seco. Después de
que la presión en el autoclave ha sido elevada hasta 7 at-
mósferas por medio de propileno, la temperatura se eleva
a 60°C y la presión y la temperatura se mantienen constan-
20 tes. La polimerización se detiene después de dos horas y
el producto pulverulento blanco se aísla por filtración.

La actividad media de polimerización es de
135 gramos de PP/mmol de $Ti.h.P_{Cl_3}$, y el contenido de mate-
rial soluble en el medio de polimerización es 4,5%.

25 Ejemplo VII

El catalizador se prepara del mismo modo que
en el Ejemplo IV. La polimerización se efectúa del mismo
modo que en el Ejemplo II, pero se introducen ahora en el
autoclave sucesivamente 1,3 l. de gasolina anhidra, 6 ml
30 de una disolución 3,88 molar de triisobutil-aluminio en

1 gasolina, 1,7 ml de una disolución 7 molar de benzoato de etilo en gasolina, y 0,085 g del producto molido en suspensión en 50 ml de gasolina.

5 La actividad media de polimerización es de 370 gramos de PP/mmol de $Ti.h.P_{C_3}$, y el contenido de material soluble en el medio de polimerización es de 4,3%.

10

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por Veinte años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento de polimerización de 1-alquenos y de copolimerización de 1-alquenos entre sí o con etileno, usando un sistema de catalizador que contiene un componente de halogenuro de titanio sobre un soporte de halogenuro de magnesio al menos virtualmente anhidro, y un componente de organoaluminio que contiene un complejo de un compuesto orgánico de aluminio con un éster de un ácido orgánico que contiene oxígeno, caracterizado porque el soporte usado es un halogenuro de magnesio que también está al menos virtualmente exento de óxido de magnesio y que se ha preparado calentando un halogenuro de magnesio que contiene agua y/u óxido de magnesio en una corriente gaseosa de vapor de halogenuro de carbono y/o una mezcla de monóxido de carbono y un halógeno.

15

20

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de agua en el halogenuro de magnesio es de menos de 0,2% en peso y la cantidad de óxido de magnesio es de menos de 0,1 meqg de base valorable por g de halogenuro de magnesio.

30

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la cantidad de agua en el ha

1 halogenuro de magnesio es como máximo de 0,1% en peso, y la
cantidad de óxido de magnesio es como máximo de 0,01 meqg
de base valorable por g de halogenuro de magnesio.

5 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de
las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque el haloge
nuro de magnesio es cloruro de magnesio.

10 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de
las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado porque el compo
nente de halogenuro de titanio consta de un complejo de un
compuesto de titanio halogenado con una base de Lewis so
bre el soporte de cloruro de magnesio que está exento de
agua y óxido de magnesio.

15 6ª.- Un procedimiento según la reivindica
ción 5ª, caracterizado porque la base de Lewis que forma
un complejo con el compuesto de titanio es también un és
ter de un ácido orgánico que contiene oxígeno.

20 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de
las reivindicaciones 1ª-6ª, caracterizado por usar el és
ter de un ácido carboxílico aromático.

25 8ª.- Un procedimiento según la reivindica
ción 1ª, caracterizado porque el componente de organoalu
minio contiene un complejo de un compuesto de trialcóhil
-aluminio y un éster de un ácido orgánico que contiene oxí
geno.

30 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de
las reivindicaciones 1ª-8ª, caracterizado porque el compo
nente de organoaluminio contiene también un compuesto de
organoaluminio que no está en forma de complejo, además del
complejo de un compuesto orgánico de aluminio con un éster
de un ácido orgánico que contiene oxígeno.

1 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de
las reivindicaciones 1ª-9ª, caracterizado porque el compo
nente de organoaluminio contiene tanto un compuesto de
trialcoholil-aluminio como un dihalogenuro de dialcoholil-alu
5 minio.

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de
las reivindicaciones 1ª-9ª, caracterizado porque el compo
nente de organoaluminio contiene tanto un compuesto de
trialcoholil-aluminio como una mezcla de un compuesto de
10 dialcoholil-magnesio y un dihalogenuro de monoalcoholil-alumi
nio.

12ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION
DE 1-ALQUENOS Y DE COPOLIMERIZACION DE 1-ALQUENOS ENTRE
SI O CON ETILENO".

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

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

Madrid, 14. NOV. 1978

P.A.

20
Alberto de Elizaburu
Por Poderes



25

30

07118 MLJ