

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

(CASE AR: 2513)

**PATENTE DE INVENCION**

ES

11

21

22

NUMERO

479521

A1

FECHA DE PRESENTACION

11 ABR. 1979

<p>30 PRIORIDADES:</p> <p>31 NUMERO</p> <p>22208 A/78</p>	<p>32 FECHA</p> <p>12 Abril 1978</p>	<p>33 PAIS</p> <p>Italia</p>
---	--------------------------------------	------------------------------

<p>47 FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>61 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>C08F 4/16</p>	<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA</p>
-------------------------------	--	--

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS"

71 SOLICITANTE (S)

MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)

Umberto Scatá y Giuliano Cecchin.

73 TITULAR (ES)

MONTEDISON S.p.A.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos componentes catalíticos para la polimerización de olefinas y a los catalizadores de éstos obtenidos.

5 Mas particularmente el presente invento se refiere a nuevos componentes catalíticos para la polimerización de alfa-olefinas  $\text{CH}_2\text{-CHR}$ , en donde R es un radical de alquilo o arilo con 1-8 átomos de C, y sus mezclas con etileno:

10 Se conocen catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas, dotados de elevada actividad y estereoespecificidad, que se obtienen haciendo reaccionar un compuesto de Al-alquilo con un compuesto de Ti soportado sobre un haluro de Mg en forma activada (patente alemana nº 2.643.143).

15 Hasta ahora no se conocen catalizadores con características comparables con aquellas de los catalizadores descritos en la citada patente alemana, preparados a partir de soportes que comprenden compuestos de Mg oxigenados, tal como el óxido, hidróxido, hidroxihaluros y sales de Mg de ácidos oxigenados.

20 Se sabe que es posible preparar catalizadores del tipo ziegler para polietileno dotados de elevada actividad, a partir de productos de reacción de compuestos halogenados de Ti con soportes constituidos por óxido de Mg, hidroxido de Mg y sales de Mg de ácidos oxigenados.

25 Estos catalizadores, apropiadamente modificados con compuestos donador de electrones (o bases Lewis), pueden utilizarse para la polimerización estereoregular de las alfa-olefinas: sin embargo, su actividad no es suficientemente elevada y en cualquier caso no suficien

30

te para permitir evitar una purificación del polímero de los residuos catalíticos.

Se han llevado a cabo intentos para mejorar las prestaciones de estos catalizadores sometiendo el compuesto oxigenado de Mg a tratamientos de pre-halogenación.

Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible obtener catalizadores dotados de elevada actividad y estereoespecificidad para la polimerización de alfa-olefinas  $CH_2=CHR$ , en donde R es un radical de alquilo o arilo con 1-8 átomos de C, a partir de soportes que incluyen compuestos oxigenados de Mg, cuando estos compuestos oxigenados se someten a pre-tratamientos particulares, antes de la reacción con el compuesto de Ti, comprendiendo, entre otros, la conversión parcial del compuesto oxigenado en un aducto entre un dihaluro de Mg y un compuesto donador de electrones conteniendo, de preferencia, átomos de hidrógeno activados (compuesto HED).

Los catalizadores así obtenidos ofrecen, entre otras, la ventaja de que los polímeros de éstos obtenidos no conducen a fenómenos de corrosión en los aparatos (extrusoras, etc.) utilizados para la transformación en artículos formados, aún cuando el polímero contiene cantidades relativamente elevadas de compuestos halogenados.

Los componentes catalíticos de conformidad con este invento están constituidos por el producto obtenido haciendo reaccionar, por lo menos, las sustancias siguientes:

a) un compuesto halogenado de Ti conteniendo, por lo me-

nos, un enlace Ti-halógeno;

b) un soporte cuyos componentes esenciales son:

5 b1) un compuesto oxigenado de Mg elegido entre óxido, hidróxido, hidroxihaluro de Mg y sales de Mg de ácidos oxigenados y un dihaluro de Mg por lo menos en parte en forma de un aducto con, por lo menos, un compuesto donador de electrones HED y/o ED, estando cada uno presente en una cantidad superior a 0,1 mol por mol de dihaluro y/o conteniendo el producto de descomposición de dicho aducto dihaluros de Mg, es-  
10 tando comprendida la relación molar entre compuesto oxigenado y dihaluro de Mg, combinado o no, entre 0,05:1 y 20:1; y/o

15 b2) el producto obtenido tratando un compuesto oxigenado de Mg del tipo expuesto en b1) con un compuesto donador de electrones ED o sus mezclas con HED, en cantidades de, respectivamente, por lo menos 0,1 mol de compuesto ED y HED por mol de compuesto oxigenado, comprendiendo el sistema de reacción  
20 también un compuesto ED o sus aductos, por lo menos cuando este compuesto no está contenido en el soporte b) en forma combinada o no combinada, estando comprendida la cantidad de compuesto ED presente en el componente catalítico en forma combinada no extraíble con  $TiCl_4$  a 80°C entre 0,05 y 5  
25 moles por mol de compuesto de Ti presente después de este tratamiento.

De preferencia por lo menos el 50% del compuesto de Ti no es soluble en  $TiCl_4$  a 80°C y, mas preferentemente, por lo menos el 50% de dicho compuesto no es soluble en  $TiCl_4$  a 135°C.

30 El aducto contenido en el soporte b1) comprende

de, de preferencia, un compuesto donador de electrones HED en cantidades comprendidas entre 0,1 y 6 moles por mol de dihaluro de Mg. Cuando el aducto contiene también el compuesto ED, este está presente en cantidades comprendidas entre 0,1 y 1 mol de dihaluro.

El soporte b1) puede prepararse en forma diversa: una forma preferida consiste en hacer reaccionar, siguiendo métodos conocidos, un compuesto oxigenado de Mg del tipo antes indicado con un agente halogenante capaz de convertir, por lo menos parcialmente, el compuesto oxigenado en dihaluro de Mg, operando en condiciones tales que entre alrededor del 5% y 95% a lo sumo del compuesto oxigenado se convierta en dihaluro.

La reacción halogenante puede conducirse en presencia de un compuesto donador de electrones HED y/o ED: en este caso el aducto entre dihaluro de Mg y compuesto HED y/o ED se forma in situ.

Sin embargo, es preferible obrar de modo que estas reacciones se produzcan sucesivamente; mas particularmente el producto de la prehalogenación se hace reaccionar simultáneamente con HED y ED o primero con HED y luego con ED.

Es también posible hacer reaccionar el compuesto ED durante la reacción con el compuesto halogenado de Ti.

En calidad de agentes halogenantes es posible utilizar en particular cloruro de sulfurilo o tionilo, fosgeno, haluros orgánicos, haluros de hidrógeno, haluros de ácido carbóxico, haluros amónicos, Al-, B-, P- y Si-haluros.

Ejemplos específicos de estos compuestos

son, además de los ya citados, cloruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno,  $\text{CCl}_4$ , cloruro de benzoilo,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ , halosilanos,  $\text{AlCl}_3$ , haluros de Al-alquilo tal como  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ .

5 La reacción se lleva a cabo, generalmente, suspendiendo el compuesto oxigenado de Mg en el compuesto halogenante, cuando éste es líquido en las condiciones de la reacción, y calentando la mezcla a temperaturas inferiores a la temperatura de descomposición del compuesto halogenante y comprendida, en general, entre  $40^\circ$  y  $120^\circ\text{C}$ .

10 Cuando el compuesto halogenante es gaseoso en las condiciones de reacción es posible hacer que sus vapores fluyan sobre el compuesto oxigenado. Cuando se utiliza un haluro de hidrógeno el haluro de Mg resultante contiene agua de hidratación. No es necesario anhidrificar el producto para obtener resultados interesantes.

15 Cuando se utiliza  $\text{Cl}_2$  en calidad de agente halogenante, entonces se opera en presencia de CO y a temperaturas generalmente superiores a  $400^\circ\text{C}$ .

20 Otro método de preparar el soporte bl) - que además es uno de los preferidos - consiste en calentar, siguiendo métodos convencionales, un haluro hidratado de Mg bajo condiciones, en donde tenga lugar la deshidratación e hidrólisis parcial del dihaluro: formándose dependiendo de la temperatura, mezclas de dihaluro de Mg con hidroxihaluro de Mg y/u óxido de Mg. No se requiere una completa anhidricación del dihaluro de partida. Son permisibles cantidades de agua en el producto final de hasta 0,5 moles por mol de dihaluro sin que se afecten negativamente las prestaciones del catalizador.

30 De preferencia se parte de dihaluros con-

teniendo 1-2 moles de  $H_2O$ , que luego se calientan a temperaturas comprendidas, por lo general, entre 350 $^{\circ}$ C y 550 $^{\circ}$ C.

Luego se hace reaccionar el producto resultante con compuestos donadores de electrones HED y ED.

5                   Según otro método de preparación el compuesto oxigenado de Mg se mezcla, en las relaciones ya citadas, con el dihaluro de Mg de preferencia anhidro, operando, por ejemplo, en un molino, después de lo cual se hace reaccionar el producto con compuestos de HED y ED. Es  
10 también posible mezclar entre sí el compuesto oxigenado de Mg y el aducto, que se ha formado previamente entre el dihaluro de Mg y el compuesto HED y, opcionalmente, el compuesto ED, o puede prepararse el soporte b1) haciendo reaccionar el dihaluro de Mg con el compuesto HED y ED, o-  
15 perando en presencia de un compuesto oxigenado.

En ciertas ocasiones puede ser aconsejable tratar previamente el soporte b1) conteniendo el aducto con el compuesto HED y opcionalmente con ED, con un compues-  
20 to capaz de reaccionar con el compuesto HED y formar dihaluro de Mg. Por ejemplo puede operarse según los métodos descritos en la patente francesa nº 7.724.238, utilizando, por ejemplo,  $SiCl_4$  o un compuesto de Al-alquilo.

Se ha descubierto, y ello constituye otra característica del presente invento, que el compuesto  
25 oxigenado de Mg no precisa, necesariamente, prehalogenarse y hacerse reaccionar con el compuesto HED antes de la reacción con el compuesto halogenado de Ti, sino que dicho compuesto de Ti puede actuar como un agente halogenante. En este caso el compuesto oxigenado de Mg precisa some-  
30 terse a un pre-tratamiento con el compuesto ED o sus mezclas con HED utilizado en cantidades, respectivamente, de

por lo menos 0,1 mol y hasta alrededor de 5 moles por mol de compuesto oxigenado. El producto resultante se hace reaccionar luego con el compuesto halogenado de Ti.

De preferencia se utilizan de 0,1 a 3 moles de compuesto ED y de 0,5 a 2 moles de compuesto HED. Se calienta a una temperatura comprendida, por lo general, entre 40°C y 120°C y la suspensión resultante se hace reaccionar, sucesivamente, con el compuesto de Ti.

La reacción con el compuesto de Ti puede conducirse en presencia de un agente halogenante, distinto del compuesto de Ti.

Por ejemplo es posible operar en presencia de cloruro de hidrógeno anhidro; esto permite aumentar tanto la cantidad de compuesto de Ti que permanece fijado sobre el soporte como las prestaciones del catalizador resultante.

Como ya se ha indicado anteriormente, cuando el soporte bl) se prepara pre-halogenando el compuesto oxigenado de Mg y convirtiendo el haluro de Mg así obtenido en un aducto con los compuestos HED y/o ED, la reacción que conduce a la formación del aducto se lleva a cabo, de preferencia, después de la reacción de halogenación. Un método de operar consiste en hacer reaccionar el producto halogenado separado de la mezcla reaccional y suspenderlo luego en un disolvente hidrocarbónico con un compuesto HED y ED.

Los compuestos HED y ED se utilizan, de preferencia, en cantidades comprendidas entre 0,2 y 2 moles y entre 0,1 y 0,5 moles, respectivamente, por mol de compuesto oxigenado de partida.

La temperatura de la reacción puede es

tar comprendida en una amplia gama, por ejemplo entre 40° y 120°C.

5 Tal como ya se ha indicado anteriormente la reacción entre el compuesto de Ti y el soporte b) se lleva a cabo en presencia de un compuesto ED o de sus aductos con ácidos Lewis, por lo menos cuando este compuesto no está contenido en el soporte ya sea en forma combinada o no.

10 En efecto, es necesario que el componente catalítico contenga siempre cierta cantidad de compuesto ED en forma combinada no extraíble con  $TiCl_4$  a 80°C.

15 La reacción con el compuesto de Ti se lleva a cabo siguiendo diferentes métodos: un método preferido consiste en suspender el soporte b) en el compuesto de Ti líquido y calentar la suspensión a temperaturas comprendidas entre 60° y 150°C durante períodos de tiempo suficientes para fijar el compuesto de Ti sobre el soporte en forma no extraíble con  $TiCl_4$  a 80°C.

20 Una vez completada la reacción el producto sólido se separa bajo condiciones en las que los compuestos solubles de Ti en  $TiCl_4$  a 80°C no precipiten sobre éstos, y luego se lava hasta la eliminación de todo vestigio de compuesto de Ti libre.

25 La cantidad de compuesto de Ti, expresada como Ti metálico, que queda fijada sobre el componente catalítico en forma no extraíble con  $TiCl_4$  a 80°C, está comprendida, generalmente, entre 0,1 y 20% en peso.

30 Mas particularmente la cantidad de compuesto de Ti, expresada como Ti metálico, que queda fijada sobre el componente catalítico después de extracción con  $TiCl_4$  a 135°C está comprendida entre 0,2 y 5% en peso.

El principio general seguido cuando se lleva a cabo la reacción entre el compuesto de Ti y el soporte es el de operar en condiciones tales que el producto resultante de la reacción entre el compuesto de Ti y el compuesto donador de electrones HED y opcionalmente ED del aducto contenido en el soporte se separe en la mayor parte posible de dicho soporte, por ejemplo solubilizándolo en el medio reaccional.

El aducto entre el dihaluro de Mg y el compuesto donador de electrones HED y/o ED puede contener en forma combinada, además de los compuestos antes citados, también otros compuestos, tales como, por ejemplo, ácidos Lewis aparte del haluro de Mg.

Los compuestos oxigenados de Mg útiles incluyen, tal como ya se ha indicado anteriormente, óxidos hidróxidos, oxihaluros de Mg y sales de Mg de ácidos orgánicos e inorgánicos oxigenados.

Estos compuestos se utilizan, de preferencia en estado anhidro; sin embargo pueden contener también agua de hidratación en cantidades inferiores, de preferencia a 2 moles por mol de compuesto de Mg.

En el caso de  $MgO$  y  $Mg(OH)_2$ , por ejemplo, es posible utilizar productos que contengan hasta alrededor de 1 mol de agua químicamente no combinada.

Algunos ejemplos específicos de compuestos de Mg son  $MgO$ , óxidos mixtos de Mg, Al y/o Si, hidróxido, hidroxiclорuro y bromuro de Mg, carbonato y carbonato básico de Mg, carbonatos básicos de Mg y Al tal como, por ejemplo, hidrotalcita, nitrato de Mg, fosfatos de Mg y silicatos de Mg, carboxilatos de Mg tal como acetato estearato, benzoato, oxalato, p-toluato y tereftalato de

Mg, productos obtenidos de la deshidratación, bajo condiciones de hidrólisis, de haluros de Mg hidratados, productos resultantes de la descomposición térmica parcial de carboxilatos de Mg.

5 Tal como ya se ha indicado anteriormente los compuestos de Mg puede utilizarse también en forma de compuestos complejos con compuestos de otros metales, por ejemplo Al, Fe, Mn, o de sales dobles o soluciones sólidas.

10 Los compuestos donadores de electrones HED se eligen entre los alcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos con 1-20 átomos de carbono, los fenoles, silanoles, compuestos polisiloxánicos conteniendo grupos OH, tioalcoholes, tiofenoles, aminas primarias y secundarias, amidas, amoniaco.

15 Ejemplos de compuestos específicos son etanol, butanol, 2-etil-hexanol, octanol, ciclohexanol, fenol, t-butilfenol, trietilhidroxisilano, dietildihidroxisilano, metil-hidropolisiloxano, tioctanol.

20 Los compuestos donadores de electrones ED se eligen, de preferencia, entre los ésteres de alquilo, arilo o cicloalquilo de los ácidos carboxílicos, en particular entre los ésteres de ácidos aromáticos. Otros ejemplos de compuestos útiles son haluros y anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular de ácidos aromáticos, éteres, cetonas, aminas terciarias y amidas.

25 Algunos ejemplos específicos de estos compuestos son los ésteres de alquilo (ésteres de metilo, etilo, butilo, etc.) de ácido benzoico y de sus derivados tales como, por ejemplo, ácido p-toluico, cloruro de benzoilo, anhídrido benzoico, éter n-butílico, éter isoamílico, acetofenona.

30

El compuesto ED, cuando se hace reaccionar en forma de aducto con el dihaluro y opcionalmente con el compuesto HED, se utiliza, generalmente, en cantidades comprendidas entre 0,1 y 1 mol por mol de dihaluro de Mg.

5 Los compuestos de Ti contienen, por lo menos, un enlace Ti-halógeno y se eligen, de preferencia, entre los tetrahaluros de Ti, en particular  $TiCl_4$ , los halogenoalcoholatos de Ti, por ejemplo  $(nC_4H_9O)_2TiCl_2$ ,  $TiCl_3OCH_3$ .

10 El componente catalítico que contiene los compuestos de Ti tetravalente pueden someterse a tratamientos convencionales para reducir estos compuestos a una valencia inferior, en particular a tres valencias, por ejemplo mediante reducción con compuestos de Al-alquilo.

15 Los catalizadores de conformidad con el presente invento se preparan haciendo reaccionar un compuesto de Al-alquilo, en particular Al-trialquilo y sus mezclas con un haluro de Al-dialquilo, con los componentes catalíticos antes descritos.

20 La relación de Al/Ti está comprendida, generalmente, en una amplia gama, por ejemplo de 1 a 1.000.

25 En el caso de la polimerización de las alfa-olefinas es preferible utilizar un compuesto de Al-trialquilo tal como, por ejemplo, Al-trietilo, Al-triisobutilo, en forma de productos de adición de éstos compuestos donadores de electrones, en donde la cantidad de compuesto Al-alquilo reaccionada oscila entre 10 y 90%.

30 Cuando se utiliza un compuesto de Al-alquilo parcialmente acompañado con un compuesto donador de electrones, la relación Al/Ti es generalmente superior a 20 y está comprendida entre 30 y 300.

El compuesto donador de electrones que

ha de reaccionar con el compuesto de Al-alquilo puede ser el mismo compuesto que se utilice en la reacción para la preparación del componente catalítico, incluyendo el compuesto oxigenado de Mg. De preferencia es un éster de  
5 alquilo, arilo o cicloalquilo de un ácido aromático y en particular de ácido benzoico y sus derivados.

Las olefinas polimerizables con los catalizadores de este invento incluyen etileno, propileno, buteno-1, 4-metil-penteno-1, estireno y sus mezclas.

10 Los procedimientos de polimerización son de tipo conocido, o sea se opera en fase líquida, en presencia o no de un diluyente hidrocarbónico inerte, tal como butano, pentano, hexano, heptano o en fase gaseosa.

15 La temperatura de polimerización está comprendida en una amplia gama, por ejemplo entre 50 y 150°C, de preferencia entre 60 y 90°C. La presión puede ser la presión atmosférica o superior.

20 En el caso de la polimerización de propileno los catalizadores se utilizan para la preparación de homopolímeros propilénicos y copolímeros al azar de propileno con etileno, y composiciones poliméricas obtenidas, por ejemplo polimerizando primero propileno y, sucesivamente en una o más etapas, etileno o sus mezclas con propileno.

25 El contenido de etileno de estas composiciones puede alcanzar alrededor del 30% en peso.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar el presente invento, sin que impliquen limitación del mismo.

EJEMPLO 1

30 a) Preparación del componente catalítico

Se alimentaron 8,1 g de MgO (200 milimoles) comercialmente puro) a un reactor con camisa de vidrio y 500 cc de capacidad, equipado con un fondo fritado filtrante, en donde se introdujeron 238 g (2 moles) de cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ); la suspensión, bajo agitación, se calentó hasta ebullición (77°C) durante un tiempo de contacto de 2 horas, después de lo cual se separó  $\text{SOCl}_2$  en exceso mediante filtración caliente y se lavó el sólido residual con hexano a 60°C hasta la desaparición del ión de cloro del filtrado. El producto sólido resultante se suspendió de nuevo, en el mismo reactor, en una solución conteniendo 3 g (20 milimoles) de benzoato de etilo y 2,3 g (50 milimoles) de etanol diluido en 100 cc de hexano anhidro. Se calentó la suspensión 1 hora a 60°C. Luego se evaporó el disolvente a 30°C bajo vacío moderado (40 Torr). Se hizo reaccionar el producto sólido residual con 110 cc de  $\text{TiCl}_4$  (1 mol) a 100°C durante 2 horas.

Después de este periodo de tiempo se separó  $\text{TiCl}_4$  mediante filtración a 100°C y se lavó el sólido residual con heptano hasta la desaparición del ión de cloro.

b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se hizo reaccionar a la temperatura del ambiente 5,05 milimoles de una mezcla de Al-butilos (54,5% moles de Al-i-Bu<sub>3</sub> y 45,5% moles de Al-n-Bu<sub>3</sub>) con 1,69 milimoles (254 mg) de p-toluenato de metilo en 80 cc de hexano (anhidro) durante 5 minutos. Se pusieron en contacto 30 cc de esta solución diluida con 50 cc de hexano anhidro, con 2 cc de la suspensión de componente catalítico preparada tal como se ha descrito en 1 a) durante un tiempo de 5 minutos. Se introdujo esta suspensión en atmósfera

de nitrógeno puro, en una autoclave de acero inoxidable con un volumen total de 2,5 l, equipada con un agitador de tornillo magnético y un termopar, y conteniendo 870 cc de hexano saturado de propileno a 40°C; sucesivamente se introdujeron en un flujo de propileno los 50 cc restantes de la solución de Al-butilo y p-toluenato de metilo.

Después de cerrar la autoclave se le introdujeron 250 Ncm<sup>3</sup> de hidrógeno, elevando la temperatura hasta 60°C y llevando, simultáneamente, la presión total hasta 9 kg/cm<sup>2</sup> con propileno. La presión se mantuvo constante alimentando continuamente el monómero.

Después de 2 horas se interrumpió la polimerización por medio de rápido desgaseado y enfriamiento de la suspensión polimérica. Se evaporó el disolvente de la suspensión polimérica; se obtuvieron 470 g de polímero seco, que contuvo los residuos catalíticos siguientes: Ti = 7,5 ppm; Mg = 112 ppm; Cl = 186 ppm. El rendimiento fue de 133.500 g de polipropileno/g de Ti, y el residuo a la extracción con heptano hirviente fue igual al 93,5% en peso.

#### EJEMPLO 2.

##### a) Preparación del componente catalítico

Se hicieron reaccionar 8,1 g (200 m. moles) al igual que en el ejemplo 1a), durante 2 horas a 77°C, con 238 g de SOCl<sub>2</sub>. El producto sólido así obtenido, después de separación de SOCl<sub>2</sub> mediante lavados con hexano, se suspendió en una solución conteniendo 3 g (20 m. moles) de benzoato de etilo y 9,22 g (200 m. moles) de etanol diluido en 100 cc de hexano. Se hizo reaccionar esta suspensión a 60°C durante 2 horas. Luego se evaporó el disolvente, como ya se ha descrito, y se hizo reac

cionar el sólido con 181 cc (1,65 moles) de  $TiCl_4$  a 110°C durante 2 horas.

Antes de filtrar el  $TiCl_4$  se introdujeron 45 cc de heptano; después de lo cual se filtró el conjunto a 110°C. Después de lavados con heptano se secó una porción del componente catalítico; el análisis del sólido resultante fue como sigue:

Ti = 2,96% en peso; benzoato de etilo = 4,65% en peso.

10 b) polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizaron, bajo las condiciones de la prueba de polimerización de propileno descritas en 1 b), 0,8 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 2 a). Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 363 g de polímero seco, presentando los residuos catalíticos siguientes: Ti = 6 ppm; Mg = 47 ppm; Cl = 105 ppm; siendo el rendimiento de 166.500 g de polipropileno/g de Ti, y el residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 90,5 % en peso.

20 EJEMPLO 3

a) Preparación del componente catalítico

Se partió de carbonato de magnesio básico y químicamente puro, con la composición siguiente: 25  $4 Mg(CO_3) \cdot Mg(OH_2) \cdot 5H_2O$ , que luego se transformó en óxido de magnesio mediante calcinación en nitrógeno seco a 400°C durante 69 horas.

Se utilizaron 8,1 g de este óxido de magnesio (200 m.moles) para preparar el catalizador siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 30 2a).

Por último se secó una porción de la suspen-

sión en heptano del componente catalítico preparado en 2 a). Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 363 g de polímero seco, presentando los residuos catalíticos siguientes: Ti = 6 ppm; Mg = 47 ppm; Cl = 105 ppm; siendo el rendimiento de 166.500 g de polipropileno/g de Ti, y el residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 90,5% en peso.

EJEMPLO 3.

a) Preparación del componente catalítico

10 Se partió de carbonato de magnesio básico y químicamente puro, con la composición siguiente:  $4\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , que luego se transformó en óxido de magnesio mediante calcinación en nitrógeno seco a  $400^\circ\text{C}$  durante 69 horas.

15 Se utilizaron 8.1 g de este óxido de magnesio (200 m.moles) para preparar el catalizador siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2a).

Por último se secó una porción de la suspensión del componente catalítico en heptano. El producto sólido contuvo 3,15% en peso de Ti, 5,25% en peso de benzoato de etilo.

b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

25 Se utilizó 1 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 3 a), bajo las condiciones de prueba de polimerización expuestas en 1 b). Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 422 g de polímero seco, conteniendo este polímero los residuos catalíticos siguientes: Ti = 5,7 ppm; Mg = 50 ppm; Cl = 154 ppm. El rendimiento fue de 175.000 g de polipropileno/g de Ti, con un residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 92% en peso.

EJEMPLO 4.

a) Preparación del componente catalítico

5 Se convirtió hidróxido de magnesio químicamente puro y de tipo comercial en óxido de magnesio mediante calcinación a 500°C en nitrógeno seco durante 24 horas.

10 Se utilizaron 8,1 g (200 mmoles) del óxido de magnesio así obtenido para preparar el catalizador según las modalidades descritas en el ejemplo 2a),

b) Polimerización del propileno en hexano (disolvente)

15 Se utilizó bajo las condiciones de prueba de polimerización descritas en 1 b) 1 cc de suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 4a).

20 Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 232 g de polímero seco, que contuvo los residuos catalíticos siguientes: Ti = 6,7 ppm; Mg = 234 ppm; Cl = 273 ppm; el rendimiento fue de 149.000 g de polipropileno/g de Ti, siendo el residuo a la extracción con heptano hirviente igual al 88,5% en peso.

EJEMPLO 5

a) Preparación del componente catalítico

25 Se calcinó a 500°C, durante 24 horas, en atmósfera de nitrógeno óxido de magnesio químicamente puro del tipo comercial.

30 Se hicieron reaccionar 8,1 g (200 mmoles) de MgO, calcinado como se ha descrito anteriormente, con 238 g (2 moles) de SOCl<sub>2</sub> a 77°C durante 2 horas. Después de la separación del cloruro de tioni-

lo mediante lavados frecuentes del sólido residual con hexano a 60°C, éste se suspendió de nuevo en una solución conteniendo 3 g (20 m.moles) de benzoato de etilo y 14,82 g (200 m.moles) de n-BuOH diluido en 100 cc de hexano.

5 La suspensión se hizo reaccionar durante 2 horas a 60°C. Sucesivamente se evaporó el disolvente, tal como se ha descrito anteriormente, y se hizo reaccionar el residuo con  $TiCl_4$  a 110°C como en el ejemplo 2 a).

Después de lavados (véase el ejemplo 10 la) con heptano se separaron todos los vestigios de  $TiCl_4$  libre.

b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizó, bajo las condiciones de prueba de polimerización descritas en 1 b); 1 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 5 a).

Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 176 g de polímero seco que contuvo los residuos catalíticos siguientes: Ti = 36,2 ppm; Mg = 137 ppm; Cl = 263 ppm; siendo el rendimiento de 20 27.600 g de polímero/g de Ti, y el residuo a la extracción con heptano hirviente del 90% en peso.

EJEMPLO 6

a) Preparación del componente catalítico

Se trataron 8,1 g (200 m. moles) de MgO, 25 producto puro de tipo comercial, con una solución constituida por 3 g (20 m.moles) de benzoato de etilo y 18,44 g (400 m.moles) de EtOH diluido en 50 cc de heptano, a una temperatura de 80°C durante 2 horas. Sucesivamente se enfrió el conjunto a 80°C y, bajo agitación, se ins- 30 tilaron, durante 15 minutos, 181 cc (1,65 moles) de  $TiCl_4$ . Se generó HCl gaseoso mientras que la temperatura de la

mezcla se conducía a 110°C; a esta temperatura se introdujo directamente en la suspensión HCl gaseoso a una velocidad de alimentación de 1 g.mol x hora durante 2 horas, correspondiente a 73 g de HCl en el agregado.

5                   Después de haber detenido la alimentación de HCl se diluyó la suspensión con 45 cc de C<sub>7</sub><sup>+</sup> y se filtró a 110°C. Se trató el residuo sólido con 181 cc de TiCl<sub>4</sub> durante 2 horas a 110°C. Luego se lavó el sólido tres veces con heptano (200 cc cada vez) a 80°C y cinco veces a la temperatura del ambiente.

10

b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

15

Se utilizó 1 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 6a), bajo las mismas condiciones de prueba de polimerización descritas en 1 b), con la excepción de que se utilizó una temperatura de 70°C.

20

Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 251 g de polímero seco, conteniendo los residuos catalíticos siguientes: Ti = 35 ppm; Mg = 57 ppm; Cl = 175 ppm; el rendimiento fue de 28.400 g de polipropileno/g de Ti, y el residuo a la extracción con heptano hirviente fue igual al 93% en peso.

EJEMPLO 7

25

a) Prehalogenación de MgO mediante tratamiento con HCl

30

Se hicieron reaccionar 80,5 g (600 m.moles) de MgO comercial en un reactor de 500 cc de lecho fluido a 180°C y durante 2 horas con corriente de HCl gaseoso (2,14 moles/h) diluido con nitrógeno; en una relación en volumen igual a 2 HCl:1 N<sub>2</sub>.  
Se enfrió solo en corriente de nitrógeno.

El producto sólido recuperado reveló con

el análisis la composición siguiente:

Mg = 42,75 g/100 g

Cl = 29,50 g/100 g

H<sub>2</sub>O = 12,0 g/100 g.

5 b) Preparación del componente catalítico

En un matraz de 250 cc, bajo agitación, se hicieron reaccionar 15,4 g del producto obtenido en el ejemplo 7a) con una solución constituida por 4,05 (27 m.moles) de benzoato de etilo y 12,45 g (270 m.moles) de EtOH diluido en 100 cc de hexano, a una temperatura de 60°C durante 2 horas.

Luego se evaporó el disolvente a la temperatura del ambiente, bajo vacío, a una presión parcial residual de 40 mm de Hg.

15 Se recuperaron 30 g de producto sólido y se introdujeron en un reactor; tal como se ha descrito en el 1a), y se hicieron reaccionar con 181 cc (1,65 moles) de TiCl<sub>4</sub> a 110°C durante 2 horas. Sucesivamente se diluyó con 45 cc de heptano y a 110°C se separó el sólido por filtración.

20 Se separaron todos los vestigios de TiCl<sub>4</sub> mediante lavado repetido con heptano (200 cc cada vez), o sea 3 veces a 80°C y 5 veces a la temperatura del ambiente.

De una porción de la suspensión del componente catalítico se evaporó el disolvente a 30°C y bajo vacío (20 mm de Hg). Con el análisis el residuo sólido reveló la composición siguiente:

Ti = 11,70 g/100 g

Mg = 17,75 g/100 g

30 Cl = 55,0 g/100 g

benzoato de etilo = 3,53 g/100 g.

c) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizaron 0,5 cc de la suspensión del componente catalítico preparado en 7 b) bajo las mismas condiciones de prueba de polimerización ilustradas en 1 b).

Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 352 g de polímero seco, que contuvieron los residuos catalíticos siguientes: Ti = 25 ppm; Mg = 31 ppm; Cl = 114 ppm. El rendimiento fue de 40.000 g de polipropileno/g de Ti y el residuo a la extracción con heptano hirviente fue igual al 93% en peso.

EJEMPLO 8

a) Preparación del componente catalítico

En un reactor de 500 cc, tal como se ha descrito en 1 a), se hicieron reaccionar 39 g de un soporte a base de MgO (20,8%) (un silicato de aluminio-magnesio en forma micro-esferoidal, <sup>puesto</sup> en el mercado por Grace-Davison bajo SM/30) con 476 g de  $\text{SOCl}_2$  a 77°C durante 3 horas.

Después de haber separado todos los vestigios de  $\text{SOCl}_2$  por medio de varios lavados con hexano a 60°C, se suspendió el producto sólido residual en una solución constituida por 3 g de benzoato de etilo (20 m. moles) y 9,22 g de EtOH (200 n. moles) diluido en 100 cc de hexano y se hizo reaccionar a 60°C durante 2 horas.

Se evaporó el hexano disolvente, luego se trató el residuo sólido con 181 cc de  $\text{TiCl}_4$  (1,65 moles) a 110°C durante 2 horas, después de lo cual se diluyó la suspensión con 45 cc de heptano y se filtró a 110°C.

b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizaron, bajo las mismas condiciones de prueba de polimerización ilustradas en 1 b), 3 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 8 a). Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 358 g de polímero seco exhibiendo una reducida distribución granulométrica y una forma microsferoidal; siendo el rendimiento de 10.600 g de polímero / g de Ti el residuo a la extracción con heptano hirviente de 86,5%.

c) Polimerización de etileno en en hexano (disolvente)

Se suspendieron 200 mg del componente catalítico seco preparado en 8 a) (10,8 mg de Ti) en 1000 cc de hexano conteniendo 1,5 g de una mezcla de aluminio-butilos (véase el ejemplo 1b) y se introdujo el conjunto luego en una autoclave de 2 litros y medio, en ligera atmósfera de etileno. La temperatura se llevó a 75°C, luego se alimentó hidrógeno hasta 3 atmósferas y etileno hasta 13 atmósferas en el agregado.

Se alimentó etileno manteniendo una presión de 13 atmósferas durante 4 horas. Se descargó la suspensión polimérica, de la que se separó el polímero por filtración del disolvente.

Después de secado se obtuvieron 347 g de polietileno con una estrecha distribución granulométrica, siendo el rendimiento de 32.100 g de polietileno/g de Ti.

EJEMPLO 9.

a) Preparación del componente catalítico

Se hicieron reaccionar 8,1 g de MgO (200 m.m.o-

les), un producto de tipo comercial puro, con una solución de hasta 3 g de benzoato de etilo (20 m.moles) y 9,22 g de EtOH (200 m.moles) diluido en 100 cc de hexano, a una temperatura de 60°C durante 2 horas. Se evaporó el disolvente a la temperatura del ambiente bajo un ligero vacío (40 Torr.). Se hizo reaccionar el residuo sólido con  $TiCl_4$  a 110°C tal como se describe en el ejemplo 2 a). Después de lavados con heptano (200 cc en cada lavado), de los cuales dos se llevaron a cabo a 80°C y tres a la temperatura del ambiente, se secó una porción de la suspensión y el producto sólido residual reveló, con el análisis, la composición siguiente:

Ti = 0,9 g/100 g  
MG = 38 g/100 g  
Cl = 47,4 g/100 g  
benzoato de etilo = 1,8 g/100 g

b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizó 1,5 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 9 a) bajo las mismas condiciones de prueba de polimerización ilustradas en 1 b). Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 75 g de polímero seco que contuvo los residuos catalíticos siguientes: Ti = 9,5 ppm; MG = 360 ppm; Cl = 420 ppm. El rendimiento fue de 105.263 g de polipropileno/g de Ti y el residuo a la extracción con heptano hirviendo fue igual al 86,5%.

EJEMPLO 10

a) Preparación del componente catalítico

Se hicieron reaccionar 8,1 g de MgO (200 m.moles), un producto de tipo comercial puro, con 238 g (2 moles) de  $SOCl_2$  a 77°C durante 2 horas.

Después de separación, por medio de lavados con hexano a 60°C, todos los vestigios de  $\text{SOCl}_2$ , se hizo reaccionar el producto sólido residual con 3 g de benzoato de etilo (20 m.moles) diluido con 100 cc de hexano, a una temperatura de 60°C durante 1 hora. Sucesivamente se evaporó el disolvente a 30°C y bajo vacío (40 Torr de presión parcial residual). Se trató el producto seco sólido con 110 cc de  $\text{TiCl}_4$  (1 mol) a 110°C durante 2 horas. Luego se separó  $\text{TiCl}_4$  por filtración a 100°C.

Se lavó el residuo sólido con heptano (200 cc cada vez) a 80°C durante 3 veces y a la temperatura del ambiente por 3 veces.

b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizó 1,1 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 10 a) bajo las mismas condiciones de prueba de polimerización ilustradas en 1 b). Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 142 g de polímero seco que contuvo los residuos catalíticos siguientes: Ti = 35 ppm; Mg = 183 ppm; Cl = 290 ppm; el rendimiento fue de 28.571 g de polipropileno/g de Ti y el residuo a la extracción con heptano hirviente fue igual al 86%.

EjemPlo 11.

25 a) Preparación del componente catalítico

Se hicieron reaccionar 4,05 g de MgO (100 m.moles) con 37,5 g de benzoato de etilo (250 m.moles), diluido en 50 cc de heptano, a una temperatura de 80°C durante 2 horas.

30 Sucesivamente se introdujeron 250 cc de  $\text{TiCl}_4$  (2,28 moles), llevando la temperatura a 110°C durante 2 horas. Se filtró a 110°C y el sólido así

separado se trató de nuevo con  $TiCl_4$  tal como se ha descrito anteriormente.

Se lavó repetidamente con heptano (200 cc cada vez): 3 veces a 80°C y 3 veces a la temperatura del ambiente.

5 b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizó 1,5 cc de la suspensión del componente catalítico preparado en 11 a), bajo las mismas condiciones de prueba de polimerización ilustradas en 1 b).

10 Después de 4 horas se obtuvieron 30 g de polímero seco conteniendo los residuos catalíticos siguientes: Ti = 12 ppm; Mg = 348 ppm; Cl = 700 ppm; el rendimiento fue de 83,200 g de polipropileno/g de Ti, con un residuo a la extracción con heptano hirviendo igual al 94,5%.

La viscosidad intrínseca fue de 1,9 dl/g.

EJEMPLO 12

20 a) Preparación del componente catalítico

Se utilizaron 8,1 g de MgO (200 m.moles) operando bajo las mismas condiciones del ejemplo 6a), con la excepción de que se excluyó EtOH de la mezcla reaccional.

25 b) Polimerización de propileno en un disolvente

Se utilizaron 5 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 12 a), bajo las condiciones de prueba de polimerización de 1 b), a excepción de que la temperatura se elevó hasta 70°C.

30 Al término se obtuvieron 193 g de polímero seco conteniendo los residuos catalíticos siguientes: Ti = 13,2 ppm; Mg = 908 ppm; Cl = 1.075 ppm; el rendimiento fue de 75.757 g de polipropileno/g de Ti, con un

residuo a la extracción con heptano hirviente del 91,5%.

El polímero se caracterizó por las propiedades siguientes:

- 5
- viscosidad intrínseca = 2,2 dl/g
  - densidad aparente = 0,46 kg/l.

EJEMPLO 13

a) Preparación del componente catalítico

10 Se utilizó un soporte microesferoidal (20-70 micras) de un complejo  $MgCl_2 \cdot 1,237 H_2O$  (18,8% de  $H_2O$ ), calcinado a 400°C durante 1 hora.

15 En un matraz de 250 cc, equipado con agitador, se trataron 10,2 g del producto calcinado con una solución de 4,6 g (100 m.moles) de EtOH diluido en 50 cc de heptano a una temperatura de 0°C durante 1 hora, bajo agitación; después se adicionó a la suspensión 3 g (20 m.moles) de benzoato de etilo, elevándose la temperatura hasta 60°C durante 1 hora. Sucesivamente se introdujeron 154 cc de  $TiCl_4$  20 (1,4 moles), elevándose la temperatura hasta 110°C durante 2 horas.

Luego se decantó el sólido, separándose la solución de  $TiCl_4$  junto con los sub-productos en ésta disueltos mediante sifonación a 110°C.

25 b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizaron 0,6 cc de la suspensión del componente catalítico en heptano preparado en 13 a), bajo las condiciones de prueba de polimerización de 1 b).

30 Después de 4 horas se obtuvieron 433 g de polímero seco, que contuvo los residuos catalíti-

cos siguientes: Ti = 4,4 ppm; Mg = 66 ppm; Cl = 150 ppm; siendo el rendimiento de 227.000 g de polipropileno/g de Ti.

El residuo a la extracción con heptano hirviente fue igual al 90,5%.

EJEMPLO 14

a) Preparación del componente catalítico

Se introdujeron 95,3 g de  $MgCl_2$  anhidro (1 mol) y 40,3 g de MgO (1 mol) (químicamente puro) en un molino de bolas vibrante de 1 litro. Esta mezcla se comolтурó durante 30 horas y luego se descargó del molino.

Se hicieron reaccionar 13,56 g de la mezcla anterior (9,53 g de  $MgCl$  + 4,04 g de MgO), en un matraz de 250 cc, con una solución constituida por 3 g de benzoato de etilo (20 m.moles) y 9,22 g de EtOH diluido en 100 cc de n-hexano, a una temperatura de 60°C durante 2 horas. De la suspensión se evaporó el disolvente a la temperatura del ambiente bajo ligero vacío (40 Torr de presión residual), recuperándose al término 25,43 g de producto sólido.

Este producto se cargó en un reactor de 500 cc provisto de camisa y equipado con un fondo fritado filtrante de porcelana; luego se introdujeron 181 cc (1,65 moles) de  $TiCl_4$  y se llevó la mezcla a una temperatura de 110°C durante un tiempo de contacto de 2 horas, después de lo cual se diluyó la suspensión con 45 cc de heptano y se separó el sólido por filtración 110°C.

Se lavó el componente catalítico 4 veces con heptano a 80°C y 3 veces a la temperatura

del ambiente (utilizando 200 cc de heptano cada vez).

b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizaron 0,6 cc de la suspensión del componente catalítico preparado según el ejemplo 14 a) bajo las condiciones de prueba de polimerización descritas en lb). Después de una polimerización de 2 horas y media se obtuvieron 432 g de polímero seco, que contuvo los residuos catalíticos siguientes:

Ti = 4,5 ppm; Mg = 25 ppm; Cl = 105 ppm; el rendimiento fue de 222.000 g de polipropileno/g de Ti.

El residuo sólido a la extracción con heptano hirviente fue igual al 89% en peso.

EJEMPLO 15

a) Preparación del componente catalítico

Se utilizó hidrotalcita sintética de la fórmula  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$  (producido por Kyowa Kasei Ind. Co. Ltd.), que se calcinó en atmósfera de aire seca a 450°C durante 24 horas.

Se pesaron 11,5 g del producto ( $6MgO \cdot Al_2O_3$ ), obtenido por calcinación de hidrotalcita, y se suspendieron en una solución constituida por 4,2 g de benzoato de etilo (28 m.moles) y 12,9 g de EtOH diluido en 50 cc de heptano. La suspensión, contenida en un reactor de 500 cc con camisa y equipado con un fondo fritado filtrante, se calentó a 60°C durante 2 horas, después de lo cual se introdujeron 181 cc (1,65 moles) de  $TiCl_4$  en el reactor a temperatura constante. Luego se elevó rápidamente la temperatura hasta 110°C con alimentación simultánea de HCl gaseoso, directamente en la mezcla reaccional, a una velocidad de 1 mol/hora durante 2 horas.

Después de detener la alimentación HCl se diluyó la mezcla introduciendo en ésta 45 cc de heptano,

después de lo cual se filtró a 110°C, separando el componente sólido de los productos solubles en  $TiCl_4$ .

Después de la dilución de la mezcla reaccional con 45 cc de heptano, se filtró de nuevo a 110°C, separando el sólido del exceso de  $TiCl_4$ .

Se lavó el componente catalítico con heptano (200 cc cada tratamiento) a 80°C 4 veces y a la temperatura del ambiente 3 veces, separando todos los vestigios de  $TiCl_4$  libre.

10 b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizaron 2 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado como se ha descrito en el ejemplo 15 a), bajo las condiciones de prueba de polimerización descritas en 1 b)

Después de 4 horas se obtuvieron 243 g de polímero seco, que contuvo los residuos catalíticos siguientes: Ti = 13 ppm; Mg = 133 ppm; Cl = 222 ppm, siendo el rendimiento de 77.000 g de polipropileno/g de Ti. El residuo sólido a la extracción con heptano hirviente fue igual al 88%.

EJEMPLO 16

m

a) Preparación del componente catalítico

Se calcinó a 525°C, durante 3 horas, el complejo microesferoidal  $MgCl_2 \cdot 1,24 H_2O$  (20-70 micras).

El producto resultante exhibió la composición siguiente: Mg = 51,35 g/100 g; Cl = 17,15 g/100 g. La relación atómica entre Cl:Mg fue igual a 0,229.

En un matraz de 250 cc se hicieron reaccionar a 60°C, durante 2 horas, 11 g del producto obtenido por calcinación de  $MgCl_2 \cdot 1,24 H_2O$  con una solución constituida por 2,74 g (18,25 mmoles) de benzoato de etilo y

8,4 g (182 m.moles) de EtOH diluido en 90 cc de hexano: Después de la evaporación del disolvente a 20°C bajo vacío (presión residual de 40 Torr), se pesaron 21,35 g del producto sólido y se introdujeron en un reactor de 500 cc (según el ejemplo 16 a), con lo que se hicieron reaccionar con 167 cc (1,52 moles) de  $TiCl_4$  a 110°C durante 2 horas. Antes de separar el sólido de la solución de  $TiCl_4$ , conteniendo los sub-productos de la reacción en forma disuelta, se introdujeron 42 cc de heptano, después de lo cual se filtró a 110°C:

b) Polimerización de propileno en hexano (disolvente)

Se utilizó, bajo las condiciones de prueba descritas en 1 b), 1 cc de la suspensión del componente catalítico, preparada según el ejemplo 16 a).

Después de 4 horas se obtuvieron 336 g de polímero seco, que contuvo los componentes residuales del catalizador siguientes: Ti = 4,3 ppm; Mg = 62 ppm; Cl = 122 ppm, siendo el rendimiento de 232.000 g de polipropileno/g de Ti.

El residuo a la extracción con heptano hirviente fue del 90,5%.

El polímero se caracterizó también por las propiedades siguientes:

- viscosidad intrínseca	2,1 dl/g
- índice de fluidez en fusión	3,7 g/10 <sup>1</sup>
- rigidez flexional	12,930 kg/cm <sup>2</sup>
- densidad aparente	0,38 kg/l.

EJEMPLO 17.

a) Preparación del componente catalítico

Se utilizaron 57,7 g de un complejo

MgCl<sub>2</sub> · 1,24 H<sub>2</sub>O que, después de ponerse en un reactor de lecho fluido con un flujo de nitrógeno de 200 l/h (velocidad lineal = 4,4 cm/seg.) humidificado a 20°C, se calentaron a 220°C durante 6 horas y media, a 270°C durante 1 hora y a 270°C con nitrógeno seco durante  
5 otra hora. Se recuperaron 36,3 g de un producto que sometido a análisis químico exhibió la composición siguiente: Mg = 28,85 g/100 g; Cl = 48,05 g/100 g; OH = 23,25 g/100 g.

10 Se comolituraron 30 g de este producto durante 60 horas con 33,6 g (353 m.moles) de MgCl<sub>2</sub> anhidro en un molino de bolas vibratorio con una capacidad de 1 litro.

15 Se introdujeron 17,3 g de la mezcla (MgCl<sub>2</sub> + MgClOH) obtenida después de la comolituración en un matraz de 250 cc y se trató con una solución constituida por 6 g (40 m.moles) de benzoato de etilo y 9,2 g (200 m.moles) de EtOH diluido en 100 cc de N-hexano, a una temperatura de 60°C durante 2 horas. Luego se  
20 evaporó el disolvente a 25°C bajo vacío, a una presión residual de 40 Torr.

Se recuperaron 32 g de un producto sólido y se introdujeron en un reactor de 500 cc, equipado con fondo fritado filtrante; luego se instilaron rápidamente en 164 cc de TiCl<sub>4</sub> y se llevó la suspensión  
25 a una temperatura de 110°C durante 2 horas bajo agitación.

Sucesivamente se diluyó la mezcla con 41 cc de heptano y se filtró a 110°C. Después de dilución con 41 cc de heptano y filtración se lavó el  
30 sólido resultante con heptano a 80°C 4 veces (150 cc

cada vez) y a la temperatura del ambiente 3 veces.

b) polimerización del producto en disolvente

Se utilizaron 0,75 cc de la suspensión en heptano del componente catalítico preparado en 17 a), bajo las condiciones de prueba de polimerización descritas en 1 b); con la excepción de que la temperatura se elevó hasta 70°C. Después de una polimerización de 4 horas se obtuvieron 298 g de polímero seco, que contuvo los componentes catalíticos residuales siguientes:

Ti = 5,5 ppm; Mg = 43 ppm; Cl = 185 ppm.

El rendimiento fue de 181.500 g de polipropileno/g de Ti, y el residuo a la extracción con heptano hirviendo fue igual al 93,5% en peso.

= . =

REIVINDICACIONES

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

1.- Procedimiento para la preparación de un catalizador para la polimerización de olefinas en especial de olefinas  $CH_2=CHR$  donde R es un radical de alquilo o arilo con 1 a 8 C solo o en mezcla con etileno, caracterizado porque comprende una primera etapa en la que se obtiene un compuesto catalítico haciendo reaccionar entre sí por lo menos, las sustancias siguientes:

- a) un compuesto halogenado de Ti, conteniendo, por lo menos, un enlace de Ti-halógeno;
- b) un soporte sólido que comprende los componentes esen-

ciales siguientes:

5 b1) un compuesto oxigenado de Mg elegido entre óxido, hidróxido, hidroxihaluros y sales de Mg de ácidos oxigenados y un dihaluro de Mg (por lo menos en parte en forma de un aducto con por lo menos, un compuesto donador de electrones conteniendo átomos de hidrógeno activo (compuesto HED) y/o un compuesto donador de electrones no conteniendo átomos de hidrógeno activo (compuesto ED) y/o el producto de la descomposición de dicho aducto conteniendo dihaluro de Mg; y/o

10 b2) el producto obtenido haciendo reaccionar un compuesto oxigenado de Mg del tipo indicado en b1) con un compuesto ED y sus mezclas con un compuesto HED; comprendiendo también el sistema de reacción de un compuesto ED, en forma combinada o sin combinar, por lo menos cuando dicho compuesto ED o sus derivados no están contenidos en el soporte b), estando comprendida la cantidad de compuesto ED presente en el componente catalítico, en forma combinada no extraíble con  $TiCl_4$  a  $80^{\circ}C$ , en la gama de 0,05 a 5 moles por mol de compuesto de Ti existente después del tratamiento a  $80^{\circ}C$ , y en una segunda etapa, se hace reaccionar el componente catalítico así obtenido en un compuesto de Al-alquilo.

15 25 2. - Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque en la reacción formadora del componente catalítico en la primera etapa del proceso el aducto existente en el soporte b1) contiene el compuesto HED y/o ED cada uno en cantidades de, por lo menos, 0,1 moles por mol de dihaluro de Mg, estando comprendida la relación molar entre compuesto oxige

nado de Mg y dihaluro de Mg en forma combinada y sin combinar entre 0,05:1 y 20:1.

5 3.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la obtención del componente catalítico en la primera etapa del proceso el producto b2) contiene compuesto ED o sus mezclas con HED en cantidades comprendidas entre 0,1 y 5 moles de ED y de 0,1 a 5 moles de compuesto HED.

10 4.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el componente catalítico que se obtiene en la primera etapa del proceso menos del 50% del compuesto de Ti es soluble en  $TiCl_4$  a 80° y, de preferencia, menos del 50% de dicho compuesto es soluble en  $TiCl_4$  a 135°C.

15 5.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el soporte b1) que participa en la obtención del componente catalítico se prepara mediante halogenación a un dihaluro de Mg, siguiendo métodos convencionales, un compuesto oxigenado de Mg elegido entre los indicados en b1), y  
20 haciendo reaccionar, simultáneamente con la halogenación o sucesivamente, el dihaluro de Mg con un compuesto HED y/o ED.

25 6.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque opcionalmente el soporte b1) que participa en la obtención del componente catalítico se prepara mediante deshidratación en condiciones de hidrólisis de dihaluros hidratados de Mg y mediante reacción del dihaluro de Mg con el compuesto HED y/o ED.  
30

7.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque en una realización preferente el citdo haluro hidratado de Mg es  $MgCl_2 \cdot nH_2O$ ,

en donde n está comprendido entre 0,5 y 6, de preferencia entre 1 y 2 y la deshidratación se efectúa mediante calentamiento a una temperatura comprendida entre 350° y 500°C, de preferencia entre 350° y 450°C.

5                   8.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado porque también opcionalmente, el soporte b1) que participa en la obtención del componente catalítico, se prepara mezclando el compuesto oxigenado de Mg y el aducto indicado en b1) .

10                   9.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 8 caracterizado porque en una realización preferente, el soporte b1) se prepara haciendo reaccionar el dihaluro de Mg con el compuesto HED y/o ED en presencia del compuesto oxigenado de Mg.

15                   10.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 y 4 a 9, caracterizado en su realización porque en la primera etapa del proceso se hace reaccionar el compuesto ED, en forma combinada o sin combinar, después que ya se ha formado el soporte b1) .

20                   11.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el compuesto de Ti que participa en la obtención del componente catalítico es  $TiCl_4$ .

25                   12.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque el compuesto de Al-alquilo que reacciona en la segunda etapa del proceso con el componente catalítico antes obtenido es un al-trialquilo o sus mezclas con un haluro de Al-dialquilo acompañado en el 20-100% con un compuesto donador de electrones elegido entre los ésteres de los ácidos aromáticos.

30

13.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 11 y reivindicación 12 caracterizado porque en la realización de la segunda etapa del proceso, la relación Al/Ti está comprendida entre 1 y 1.000.

5

14.- Procedimiento para la preparación de un catalizador para la polimerización de olefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, a 11 ABR. 1979

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

  
Firmado: JESUS PICAZO

nc.