

346149

17 OCT



346149

## memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE IDEMITSU KOSAN Co. Ltd.  
- sociedad japonesa -

RESIDENCIA Y DOMICILIO Tokio (Japón)  
12, 8 - chome Marunouchi, Chiyoda-ku

OBJETO " PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN NUEVO COMPUESTO DE ORGANO  
TITANIO "

---

PRIORIDAD: Solicitud patente japonesa Nº 67.862/1966 del día 17 - 10 - 1966,  
" " " Nº 8.929/1967 " " 14 - 2 - 1967, y  
" " " Nº 19.883/1967 " " 31 - 3 - 1967.

---

INVENTORES: D. Yasusuke Shuto, D. Mitsuru Uchiyama, D. Hirozo Sugawara,  
D. Yasuhiro Takeshita, D. Shiro Higashimori, D. Mitsuhiro Ogawa, y  
D. Toshihide Nishimura;  
todos de nacionalidad japonesa.

---



117 001 436

346149

- 1.-

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

El presente invento se refiere a un procedimiento para producir poliolefinas, polimerizando olefinas empleando un catalizador preparado de un haluro de metal y un nuevo compuesto de organo titanio. Además, el invento se refiere a un procedimiento para producir poliolefina, en que está incorporado el sistema catalizador arriba mencionado con un dialquilzinc y una amina para formar un nuevo sistema de catalizador, conveniente para la producción de polipropileno y en que se usa cualesquiera de los catalizadores arriba mencionados en presencia de hidrógeno para modificar los pesos moleculares de las poliolefinas resultantes.

Hasta ahora se ha conocido como procedimiento para polimerizar olefinas, empleando un catalizador de polimerización, conteniendo un compuesto de titanio como uno de los componentes, un procedimiento en que se emplea un catalizador obtenido de tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio y un compuesto de organo aluminio.

Como resultado de varios estudios, la solicitante ha encontrado un nuevo procedimiento de polimerización, en que las olefinas son altamente polimerizadas con eficacia favorable, sin usar ningún compuesto de organo aluminio.

El compuesto de organo titanio, que es uno de los componentes del catalizador empleado en el presente invento, es un compuesto de titanio teniendo un grupo de alquilo en la molécula. Aún cuando un compuesto de titanio, teniendo tal grupo en la molécula, se usa independientemente, es posible polimerizar etileno. En este caso, sin embargo, no sólo se requieren alta temperatura, alta presión y largo

17 OCT



346149

- 2.-

1

periodo de tiempo, sino que también deberá usarse el catalizador en gran cantidad y por ello la eficacia de la polimerización es notablemente pobre. En el caso de propileno y olefinas semejantes, no puede obtenerse ningún polímero sustancialmente por el uso independiente de tal compuesto de organo titanio.

5

10

15

La solicitante ha encontrado que un sistema de catalizador, preparado añadiendo un haluro de metal a dicho compuesto de organo titanio, presenta una alta actividad de polimerización, bajo condiciones de polimerización extremadamente suaves, hacia olefinas, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, estireno, butadieno, isopreno, cloropreno y semejantes, y que el mismo puede polimerizar etileno en polietileno elevado en densidad a granel (0,25-0,35 g/cc) y propileno y olefinas semejantes en polímeros excelentes en estereo especificidad.

20

25

Como haluro de metal, que es uno de los componentes del catalizador arriba mencionado, pueden usarse cualesquiera de los haluros de titanio, vanadio y circonio. Estos haluros de metal, incluyen, por ejemplo, tricloruro de titanio, tetracloruro de titanio, tetracloruro de vanadio, bicloruro de vanadio, dicloruro de vanadio, oxiclorigen de vanadio, tetracloruro de circonio y bromuros y yoduros de dichos metales. Particularmente en el caso de tricloruro de titanio, puede usarse el así llamado tipo A ó H, que se prepara reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio o hidrógeno.

30

El compuesto de organo titanio, que es el otro

17 OCT



346149

-3.-

1 componente del catalizador, es un compuesto representado  
 por la fórmula general  $[R_2Ti(-OZO-)]_2$ . Cuando se somete a  
 medición de peso molecular en el benceno, de acuerdo con el  
 método de depresión del punto de congelación, el compuesto  
 5 arriba citado muestra tal estructura dimera, pero puede re-  
 presentarse habitualmente por un monómero, en algunos casos.

En la fórmula general arriba citada, R es un gru-  
 po de alquilo; y Z representa  $(CH_2)_m$ , en que los átomos de  
 hidrógeno pueden haber sido opcionalmente sustituidos por  
 10 grupos de alquilo, y  $m$  es 2, 3 ó 4. Como dicho R, que es  
 un grupo de metilo, es preferible, porque es estable y fá-  
 cil de manipular. Como dicho Z, cualesquiera de  $(CH_2)_2$ ,  
 $(CH_2)_3$ ,  $(CH_2)_4$ ,  $CH(CH_3)CH_2CH_2$ ,  $C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)$  y  $CH(C_3H_7)$   
 15  $CH(C_2H_5)CH_2$  es preferible desde los puntos de vista de pre-  
 paración y manipulación. Considerando lo arriba dicho, son  
 compuestos de organo titanio particularmente eficaces como  
 catalizadores  $\{ (CH_3)_2Ti [-OC(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)O-] \}_2$  (a lo que  
 se hace referencia en lo que sigue como "PDTDM") y  $\{ (CH_3)_2Ti$   
 20  $[-OCH(C_3H_7)CH(C_2H_5)CH_2O-] \}_2$  (al que se hace referencia en  
 lo que sigue como "HDTDM"). Estos compuestos de organo ti-  
 tanio pueden obtenerse haciendo reaccionar a temperaturas  
 de  $-70^\circ C$  a  $20^\circ C$  en la presencia de un disolvente orgánico,  
 tal como éter o tetrahidrofurano, un dihaluro de titanio  
 25 teniendo la fórmula  $X_2Ti(-OZO-)$ , en que X es un átomo de ha-  
 lógeno; y Z es como se define arriba, bien sea con un reac-  
 tivo de Grignard, de la fórmula  $RM_gX$ , en que X es un átomo  
 de halógeno, o con un alquilmagnesio de la fórmula  $R_2Mg$ ,

30



346149

1 eliminando el disolvente a presión reducida y después extra-  
yendo y purificando el residuo con un disolvente de hidro-  
carburo, tal como pentano o heptano. El dialuro de titanio  
5 arriba mencionado de la fórmula  $X_2Ti(-OZO-)$  puede prepararse,  
bien sea por la reacción de un tetrahaluro de titanio  
o por la reacción de tetrahaluro de titanio con un compues-  
to de titanio de la fórmula  $Ti(-OZO-)_2$ , en que Z es como se  
define arriba.

10 Un catalizador mostrando una actividad particular-  
mente alta en la polimerización de etileno es una combina-  
ción de tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, te-  
tracloruro de vanadio, tricloruro de vanadio u oxiclорuro  
de vanadio, tricloruro de vanadio u oxiclорuro de vanadio  
15 con PDTDM ó HDTDM.

Un catalizador particularmente excelente para la  
polimerización de propileno es una combinación de tricloru-  
ro de titanio con PDTDM ó HDTDM.

20 Las olefinas polimerizables incluyen hexeno y vi-  
nilciclohexeno en adición semejante a la arriba mencionada.  
En el presente invento, no sólo dichas olefinas pueden ser  
homopolimerizadas, sino que también pueden copolimerizarse  
dos o más olefinas. Por ejemplo, un catalizador comprendien-  
do tetracloruro de vanadio y PDTDM puede copolimerizar eti-  
leno con propileno en una sustancia gomosa.

25 En la polimerización de acuerdo con el presente  
invento, un hidrocarburo alifático, tal como hexano, hepta-  
no, octano o cicloheptano o un hidrocarburo aromático tal  
como benceno, tolueno o xileno puede usarse como disolvente.

30



17 007

346149

- 5.-

1 También es posible usar una olefina líquida como medio de polimerización sin usar ninguno de tales disolventes.

5 En este caso, aumenta particularmente el grado de polimerización en comparación con el caso, en que se usa dicho disolvente, y por ello la polimerización puede ser efectuada, bien sea a presión atmosférica ó a presión. La temperatura de polimerización es de 20° a 100°C, preferentemente de 60°C. a 80°C.

10 Los haluros de metal pueden usarse no sólo independientemente, sino también en mezcla de dos o más. La proporción molar de haluro de tal metal respecto a compuesto de organo titanio, empleada en la polimerización, está deseablemente dentro del alcance desde 1:0,5 a 1:4.

15 Concretamente la polimerización de acuerdo con el presente procedimiento se ejecuta de la siguiente manera:

20 En una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón, un disolvente de hidrocarburo, un haluro de metal y un compuesto de organo titanio, se cargan en un autoclave o reactor de polimerización semejante. La mezcla se calienta, si es necesario, a temperatura superior a la ambiente para activar el catalizador. Subsiguientemente se añade a ello una olefina y se polimeriza revolviendo, y la mezcla se mantiene a una temperatura dada de polimerización.

25 Después de la polimerización el catalizador se separa por tratamiento de descomposición con un alcohol o solución de alcohol-ácido clorhídrico, y se seca el polimero resultante.

30 En lugar de adoptar tal procedimiento en lotes, la polime -



346149

1 rización puede efectuarse también de una manera continua.

5 El polietileno, preparado según el presente procedimiento es de densidad elevada y es industrialmente un material útil, que puede aplicarse, como otras poliolefinas, para la producción de artículos de diferentes formas, fibras y películas sintéticas. Sin embargo, los polietilenos difie  
10 ren en moldeabilidad y en el uso de los productos obtenidos de los mismos, dependiendo de sus pesos moleculares y por ello se exige la provisión de polietilenos teniendo varios pesos moleculares.

15 Los solicitantes han encontrado ahora que, cuando se introduce una cantidad adecuada de hidrógeno en el sistema de polimerización arriba mencionado, puede modificarse opcionalmente el peso molecular del polietileno resultante. Esto es que en el caso de que se use independientemente alguno de los sistemas de catalizadores arriba citados, el peso molecular del resultante polietileno alcanza fácilmente más de 1.000.000, pero cuando se introduce hidrógeno, el peso molecular puede ser modificado arbitrariamente a varias  
20 decenas de miles, cuyo valor es el más práctico.

25 En cuanto al polipropileno, por otra parte, según el invento se ha encontrado que, cuando se añade además un dialquilzinc al catalizador antes citado, puede incrementarse rápidamente la actividad del catalizador ( a la que se hace referencia en lo que sigue como "C.A."). El C.A. está representado aquí por la cantidad (g) de polipropileno formado por hora por gramo de tricloruro de titanio.

17 03

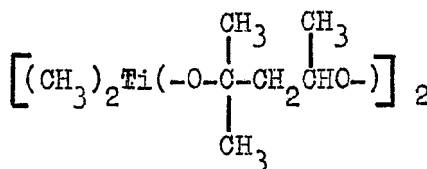


- 7.-

346149

1 La tabla 1 más abajo muestra ejemplos de polimeri-  
 zación de polipropileno utilizando polipropileno hecho lí-  
 quido sin usar disolvente. Se entiende por la tabla que,  
 según se compara con el caso de un sistema catalizador com-  
 prendiendo solamente tricloruro de titanio y un compuesto  
 5 de organo titanio, el C.A. de un sistema de catalizador,  
 preparado añadiendo a dicho sistema de catalizador, dietil-  
 zinc como un dialquilzinc, resulta más de 10 veces el C. A.  
 10 de dicho sistema de catalizador, como se observa en el ejem-  
 plo 2 en la tabla. Esto es de gran valor, porque en la pro-  
 ducción comercial puede obtenerse una gran cantidad de polí-  
 mero mediante el uso de una pequeña cantidad de catalizador.

Ejemplo	Tabla 1			
	1	2	3	4
15 Tricloruro de titanio (m.mol.)	0.5	0.5	0.5	0.5
Compuesto de organo tita- tanio* PDTD (m. mol)	0.5	0.5	0.5	0.5
Dietilzinc (m. mol.)	0	0.75	0.75	0.75
20 Trietilamina (m. mol.)	0	0	0.75	0.75
Hidrógeno (mol)	0	0	0	0.007
C.A.	78	860	650	520
Peso molecular	120x10 <sup>4</sup>	71x10 <sup>4</sup>	55x10 <sup>4</sup>	16x10 <sup>4</sup>
25 I. I.* * (%)	92	56	89	86



\*\* Índice de isotacticidad

30

17 OCT



346149

- 8.-

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Otra acción favorable del dietilzinc consiste en que rebaja el peso molecular del polipropileno. Así, la adición de dietilzinc es notablemente eficaz para incrementar la actividad del catalizador y para rebajar el peso molecular, pero tiene el inconveniente de producir el descenso en I.I. del polímero. El I.I. es de un valor, que muestra el contenido de porción de estructura isotáctica que, prácticamente, es la propiedad más favorable, como la porción de estructura estereo-específica en polipropileno, y se sabe que, cuanto mayor sea dicho valor, más excelentes son las características de resina y más ventajosa es la producción de polipropileno. El valor de I.I. se representa con el tanto por ciento de insolubles de heptano en caliente presentes en el polipropileno.

Con el fin de impedir que el polipropileno descienda en I.I. los solicitantes han investigado varios aditivos para encontrar que las aminas son eficaces para ello. Esto significa que cuando se añade trietilamina como amina, el I.I. aumenta grandemente en el polímero, como se observa en el ejemplo 3 de la tabla 1. Otras aminas también presentan los mismos efectos que arriba.

Además, prácticamente se requiere que el polipropileno, para que sea útil, sea excelente en características mecánicas y en su capacidad de elaboración. Para ello, el polipropileno debería tener un peso molecular apropiadamente controlado. Era conocido que el peso molecular práctico de polipropileno es de alrededor de 130.000 a 230.000. Los solicitantes efectuaron varios exámenes de modificadores de

17 00



346149

- 9.-

1

peso molecular para hallar que resulta eficaz el uso de hidrógeno. La tabla 1 muestra en el ejemplo 4 los resultados alcanzados por el uso de hidrógeno. Es particularmente eficaz el dietilzinc como el antes mencionado dialquilzinc.

5

Además, como aminas, pueden usarse varias aminas alifáticas o aromáticas, en particular, la trietilamina da resultados favorables.

10

Quando los componentes del catalizador empleado están representados por la proporción molar, la proporción de tricloruro de titanio : compuesto de organo-titanio : dialquilzinc : amina está preferentemente dentro del alcance de 1 : (0.1-3) : (0.5-4) : (0.1-6). El aumento en las cantidades de compuesto de organo-titanio y dialquilzinc tiene una tendencia a incrementar la actividad del catalizador, y el aumento en la cantidad de amina muestra la tendencia de incrementar el I.I. Además, el incremento en la cantidad de hidrógeno es eficaz para rebajar el peso molecular. Cuando se usa hidrógeno en una cantidad de 10 a 1500 ppm. basado en polipropileno hecho líquido, puede modificarse el peso molecular del polímero resultante.

15

20

Los siguientes ejemplos ilustran concretamente el invento.

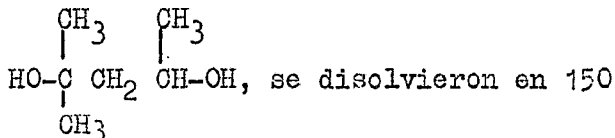
I. Producción de compuesto de organo-titanio :

25

Ejemplo I-1.

En un matraz de 300 ml. de tres bocas con fondo redondo, se disolvieron 2,98 g (25,2 m.mol.) de 2-metilpentano-2,4-diol,

30



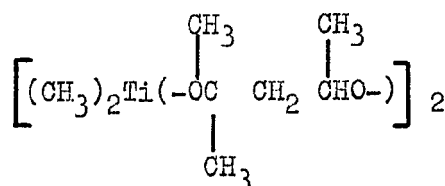
17 OCT 1958



346149

- 10.-

1 ml, de éter anhidro. A la solución se añadió a gotas 4,85 g.  
 (25,5 m.mol.) de tetracloruro de titanio, mientras se agita  
 ba vigorosamente la solución en atmósfera de argón, y la  
 5 agitación se continuó hasta que la totalidad de los precipi-  
 tados amarillos se hicieron blancos. Subsiguientemente se  
 inyectaron 1.180 ml. (50,4 m.mol.) de gas de amoniaco seco  
 dentro de la mezcla y se combinó con cloruro de hidrógeno  
 producido secundariamente para completar una reacción de  
 10 equilibrio. Después de ello se enfrió la mezcla de reacción  
 a  $-10^{\circ}\text{C}$  y se añadieron 57,4 ml. (63,2 m.mol.) y una solución  
 de éter de cloruro de metilmagnesio a gotas a la misma duran  
 te un periodo de una hora y media. Inmediatamente después  
 de completar la adición a gotas se filtró la mezcla de reac-  
 ción y el filtrado fué concentrado a  $0^{\circ}\text{C}$  a presión reducida  
 15 y se secó finalmente a  $20^{\circ}\text{C}$  a 1 mmHg durante una hora para  
 separar completamente el éter. El polvo grisáceo amarillo  
 resultante fué extraído con 280 ml. de pentano para obtener  
 278 ml. de una solución amarilla clara transparente. Esta  
 20 solución tuvo una concentración de titanio de 0,051 m.mol.  
 /ml. y el rendimiento de la misma fué de 56% (basado en Ti;  
 debiéndose aplicar lo mismo a continuación). Una parte de  
 la solución se recristalizó a  $-78^{\circ}\text{C}$  o se concentró a seque-  
 25 dad y los cristales amarillos claros resultantes fueron ana-  
 lizados para confirmar que el producto era un dímero de 2-  
 metilpentano-2,4-diol-titanio-dimetilo



30



17 OCT 1937

346149

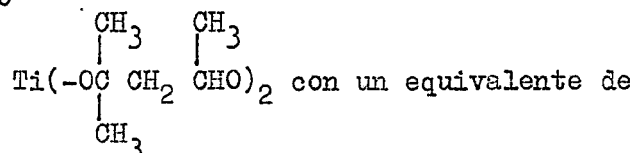
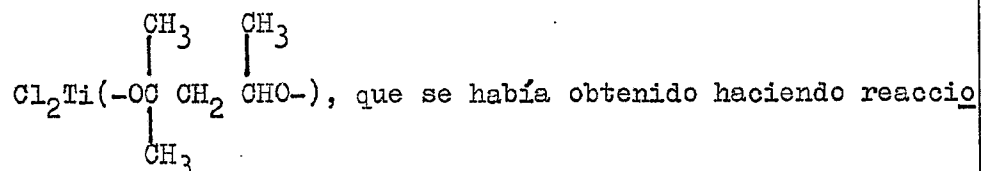
- 11. -

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

teniendo un contenido de titanio de 24,60% (valor teórico : 24,67%) y un peso molecular (de acuerdo con el método de depresión del punto de congelación usando benceno) de 392 (valor teórico : 388,2).

Ejemplo I-2

30,1 g. (128 m.mol.) de un polvo blanco de dicloruro de 2-metilpentano-2,4-diol-titanio



tetracloruro de titanio, se cargaron en una atmósfera de argón dentro de un matraz de dos litros de tres bocas con fondo redondo y se disolvieron en un litro de tetrahidrofurano anhidro. A la solución se añadieron a gotas durante un periodo de 2-3 horas, 114 ml. (257 m.mol.) de una solución de éter de yoduro de metilmagnesio, agitando vigorosamente la solución a  $-10^{\circ}\text{C}$ . Después de completar la adición a gotas, la mezcla se siguió agitando a  $-10^{\circ}\text{C}$  durante una hora adicional, se cargó con 500 ml. de pentano enfriado y después se dejó reposar. Subsiguientemente, la porción líquida se separó y se concentró a sequedad a  $-10^{\circ}\text{C}$  a la presión reducida, y el residuo resultante se extrajo con 600 ml. de pentano. El extracto se enfrió durante la noche a



346149

1

-78°C. para obtener 14,4 g. (74,3 m.mol.) de cristales amarillos claros, rendimiento 58%. El producto así obtenido era sustancialmente idéntico al producto obtenido en el Ejemplo I-1.

5

Ejemplo I-3.

6,76 g. (32,6 m.mol) de un polvo blanco de dicloruro de butano-1,3-diol-titanio  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl}_2\text{Ti}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}-)_2 \end{matrix}$  que se había ob-

10

tenido haciendo reaccionar en benceno o disolvente semejante el bis-(butano-1,3-diol)titanio  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Ti}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}-)_2 \end{matrix}$  con un

15

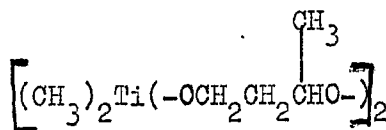
equivalente de tetracloruro de titanio, se suspendió en 500 ml. de tetrahidrofurano anhidro en una atmósfera de argón. A la suspensión se añadieron 29,2 ml. (65,2 m.mol.) de una solución de éter de yoduro de metilmagnesio, a gotas durante un periodo de una hora, agitando vigorosamente la suspensión a -10°C. Después de completar la adición a gotas, la suspensión se siguió agitando a -10°C. durante tres horas, se cargó con 200 ml. de pentano enfriado y después se dejó reposar. Subsiguientemente se separó la porción líquida, se concentró a sequedad a -10°C. a presión reducida y el residuo resultante se extrajo con 200 ml. de pentano enfriado.

20

25

El extracto se enfrió durante la noche a -78°C. para obtener 0,93 g. (5 m.mol) de cristales amarillos, rendimiento 15%. Los cristales fueron analizados para confirmar que el producto era un dímero de butano 1,3-diol-titanio-dimetilo

30



346149

17 OCT



- 13.-

1

II. Polimerización de olefinas utilizando el sistema de catalizador de compuesto de organo-titanio-haluro de metal:

5

Ejemplo II-1.

10

Una autoclave de 200 ml. se lavó cuidadosamente con argón y se cargó con 10 ml. de solución de pentano conteniendo 0,075 gramos de tricloruro de titanio y 0,194 gramos de PDTD. El autoclave se enfrió por debajo de la temperatura ambiente y se añadió a presión 67 g. de polipropileno, hecho líquido, a la solución de pentano. Subsiguientemente la mezcla se calentó y polimerizó agitando a 70°C. durante una hora. El polímero resultante se trató con metanol y después se secó para obtener 18,7 g. de un polipropileno blanco pulverulento. El polímero tuvo un contenido insoluble en heptano de 85% y una viscosidad intrínseca de 14,6 (medido en tetralina a 135°C; aplicándose lo mismo a continuación).

15

Ejemplo II-2.

20

La polimerización se efectuó exactamente de la misma manera que en el Ejemplo II-1, excepto que se empleó 0,097 g de PDTD para obtener 5,2 g. de un polipropileno teniendo un contenido insoluble en heptano caliente de 87% y una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de 15,3.

25

Ejemplo II-3.

Un autoclave de 200 ml. se lavó cuidadosamente con argón y se cargó con 95 ml. de una solución de heptano conteniendo 0,075 g. de tricloruro de titanio y 0,194 g. de

30

346149

17 OCT 1961



- 14.-

1 PDDDM. El autoclave se enfrió por debajo de la temperatura  
ambiente y se agregó a presión propileno hecho líquido a la  
solución de heptano. Subsiguientemente la mezcla se calen-  
5 tó y polimerizó con agitación a 70°C. durante una hora,  
manteniendo la presión a 11 kg/cm<sup>2</sup>. El polímero resultante  
se trató con metanol y después se secó para obtener 61 g.  
de un polipropileno teniendo un contenido insoluble en hep-  
tano caliente de 89% y una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de 11,1:

10 Ejemplo II-4.

Un autoclave de 1000 ml. se lavó cuidadosamente  
con argón y se cargó con 500 ml. de una solución de hepta-  
no, conteniendo 0,072 g. de tetracloruro de titanio y 0,145  
g. de PDDDM. Dentro de la solución de heptano se introdujo  
15 etileno a presión y la mezcla se calentó y polimerizó a  
70°C durante 30 minutos, manteniendo la presión a 10 kg/cm<sup>2</sup>.  
El polímero resultante fué tratado con metanol y fué secado  
después para obtener 125 g. de un polvo de polietileno.

20 Ejemplo II-5.

Un autoclave de 3000 ml. fué lavado con argón y  
fué cargado con 150 ml. de una solución de heptano contien-  
do 0,28 g. de tetracloruro de circonio y 0,23 g. de PDDDM.  
Dentro de la solución se introdujo etileno a presión, y la  
mezcla se calentó y polimerizó agitando a 70°C durante una  
25 hora manteniendo la presión a 10 kg/cm<sup>2</sup>. El polímero resul-  
tante fué tratado con metanol y fué después secado para ob-  
tener 10,3 g. de un polvo de polietileno.

Ejemplo II-6.

Un autoclave de 300 ml. fué lavado con argón y

30



17 001 486

346149

- 15.-

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

fué cargado con 150 ml. de una solución de heptano conteniendo 0,13 g. de tetracloruro de titanio y 0,27 g. de PDTDM. A la solución de heptano se añadieron 25 g. de buteno-1 y la mezcla se calentó y polimerizó con agitación a 70°C durante una hora. El polímero resultante fué tratado con metanol y después fué secado para obtener 17,3 g. de un polvo de polibuteno-1.

Ejemplo II-7.

Un autoclave de 300 ml. fué lavado con argón y cargado con 150 ml. de una solución de heptano conteniendo 0,19 g. de tetracloruro de vanadio y 0,27 g. de PDTDM. Dentro del autoclave se introdujo a presión un gas mixto comprendiendo 25% de etileno y 75% de polipropileno, y la mezcla se polimerizó agitando a 70°C. durante una hora. El polímero resultante se trató con metanol y se secó para obtener 13,3 g. de un polímero gomoso.

III. Polimerización de etileno usando un sistema catalizador de compuesto de organo titanio-haluro de metal-hidrógeno:

Ejemplo III- 1 a 12:

Un autoclave de 1000 ml. se lavó con argón y se cargó con 500 ml. de heptano y cantidades dadas de tetracloruro de titanio y PDTDM. Subsiguientemente, el líquido en el autoclave se mantuvo a 50°C. con agitación hasta que la presión de etileno resultó ser de 8,8 kg/cm<sup>2</sup>. Después de descargar etileno, un gas mixto, comprendiendo etileno e hidrógeno en una proporción definida, se cargó a presión

17



346149

- 16.-

1

dentro del líquido y la mezcla se polimerizó durante un periodo definido de tiempo. Después de la polimerización, el polímero resultante se trató con metanol y después se secó para obtener un polietileno pulverulento. Los resultados se muestran en la tabla 2.

5

10

15

20

25

30

# 346149

17



- 17.-

30 25 20 15 10 5 1

T a b l a 2

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TiCl <sub>4</sub> (m.mol.)	1	1	1	1	1	1	1	1.6	1.33	0.8	2*	2**
FDTDM (m.mol)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3
Presión de etileno (kg/cm <sup>2</sup> )	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2
Presión de hidrógeno (kg/cm <sup>2</sup> )	15	3	6	7.5	6	6	6	4	4	4	4	4
Temperatura de polimerización. (°C)	60	60	60	60	50	50	50	50	50	50	60	60
Tiempo de polimerización (min)	210	210	210	210	90	120	210	90	90	90	120	120
Poliutileno (g.)	106	102	94	60	65	83	96	75	93	42	52	33
Peso molecular	7.7 x10 <sup>4</sup>	5.8 x10 <sup>4</sup>	4.0 x10 <sup>4</sup>	3.4 x10 <sup>4</sup>	6.5 x10 <sup>4</sup>	5.5 x10 <sup>4</sup>	5.0 x10 <sup>4</sup>	6.1 x10 <sup>4</sup>	8.6 x10 <sup>4</sup>	11.3 x10 <sup>4</sup>	8.7 x10 <sup>4</sup>	7.6 x10 <sup>4</sup>

\* Tetracloruro de vanadio

\*\* Tetracloruro de circonio



346149

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

IV. Polimerización de polipropileno empleando sistema de catalizador de compuesto de organo-titanio-tricloruro de titanio - dialquilzinc - amina-hidrógeno:

Ejemplo IV-1 a 11.

Un autoclave de 300 ml. se lavó cuidadosamente con argón y se cargó con cantidades dadas de tricloruro de titanio, PDMDM como compuesto de organo titanio, dietilzinc y trietilamina. Dentro del autoclave se introdujeron a presión 100 g. de propileno hecho líquido y después una cantidad dada de hidrógeno. La mezcla se mantuvo a 70°C. y se polimerizó con agitación durante una hora. La presión de polimerización alcanzó 25-30 kg/cm<sup>2</sup>. Después de enfriar la mezcla se descargó propileno no polimerizado. El polipropileno resultante se trató con metanol para descomponer el catalizador y se secó después al vacío, por lo que el polímero fué convertido al estado pulverulento. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3. (el ejemplo 4 expuesto en la tabla 1, también se efectuó de acuerdo con este ejemplo).

346149

17



- 19. -

30 25 20 15 10 5 1

T a b l a 3

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tricloruro de titanio (m.mol.)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
PDTDM (m.mol.)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.75	0.75	0.75	0.75	1.5	1.5
Dietilzinc (m.mol.)	0.75	0.75	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Trietilamina (m.mol.)	0.75	0.75	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.25	2.25
Hidrógeno (m.mol.)	0.014	0.021	0.0022	0.0022	0.0045	0.0022	0.0045	0.009	0.018	0.0022	0.0045
C.A.	350	285	512	460	490	390	400	358	247	556	436
Peso molecular	11	9	16.2	13.2	19.9	20.4	14.6	11.3	7.18	25.2	17.9
	x104	x104	x104	x104	x104	x104	x104	x104	x104	x104	x104
I.I. (%)	85	82	90.1	89	84.9	91.2	87.6	86.5	84.9	89.4	83.5

346149



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

N O T A . -  
= = = = =

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para preparar un nuevo compuesto de organo-titanio, representado por la fórmula general:  $[R_2Ti(-OZO-)]_2$  en que R es un grupo de alquilo; y Z está representado por la fórmula  $(CH_2)_m$ , en que algunos de los átomos de hidrógeno pueden haber sido sustituidos por grupos de alquilo, y  $m$  es 2,3 ó 4, caracterizado por hacer reaccionar un dihaluro de titanio de la fórmula general  $X_2Ti(-OZO-)$  en que X es halógeno y Z es como se define arriba, con un compuesto de alquilmagnesio.

2.- Procedimiento, caracterizado porque para homopolimerizar o copolimerizar olefinas se emplea un catalizador obtenido de un haluro de titanio, vanadio o circonio y un compuesto de organo-titanio representado por la fórmula general  $[R_2Ti(-OZO-)]_2$  en que R es un grupo de alquilo; y Z está representado por la fórmula  $(CH_2)_m$ , en que algunos de los átomos de hidrógeno pueden haber sido sustituidos por grupos de alquilo; y  $m$  es 2,3 ó 4.

3.- Procedimiento, caracterizado porque para producir polietileno modificado en peso molecular se polimeriza etileno en presencia de hidrógeno, usando un catalizador obtenido de un haluro de titanio, vanadio o circonio y un compuesto de organo-titanio, representado por la fórmula general  $[R_2Ti(-OZO-)]_2$  en que R es un grupo de alquilo; y Z está representado por la fórmula  $(CH_2)_m$  en que algunos de los átomos de hidrógeno pueden ser sustituidos por grupos de alquilo; y  $m$  es 2,3 ó 4.

346149

17



- 21.-

1                   4.- Procedimiento, caracterizado porque para pro-  
ducir polipropileno se polimeriza propileno en la presencia  
de hidrógeno utilizando un catalizador obtenido desde triclo-  
ruro de titanio, un dialquilzinc, una amina y un compuesto  
5 de organo-titanio representado por la fórmula general  
 $[R_2Ti(-OZO-)]_2$  en que R es un grupo de alquilo; y Z está re-  
presentado por  $(CH_2)_m$ , en que algunos de los átomos de hidró-  
geno pueden haber sido sustituidos por grupos de alquilo;  
y m es 2,3 ó 4.

10                   5.- Procedimiento para preparar un nuevo compues-  
to de organo titanio.

Según se describe y reivindica en la presente me-  
moria descriptiva, la cual consta de veintiuna hojas folia-  
das y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid, a 17 OCT. 1967

CARLOS ROEB

P. B.

20

25

30