

384865

P.- 46.180

K-35 (MIP)/MS
Nº 45.156



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>B01</u>	<u>C08</u>
CLASE <u>J</u>	<u>F</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

entidad japonesa

establecida en 2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo, Japon.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZA
DOR PARA LA POLIMERIZACION O COPOLIMERIZACION DE
OLEFINAS"
(Clase Internacional C08f)

384865

13



5 La presente invención se refiere a mejoras en un catalizador para ser usado en la polimerización de olefinas, y más específicamente a un procedimiento para preparar un catalizador que presenta una actividad de polimerización suficientemente alta, en la polimerización de alfa-olefinas tales como propileno y 1-buteno para formar un polímero estereoespecífico.

10 Los catalizadores Ziegler-Natta han sido bien conocidos como catalizadores para preparar polímeros estereoespecíficos de alfa-olefinas tales como propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno o estireno. El más típico de tales catalizadores es un sistema compuesto por un haluro de titanio y un haluro de trietilaluminio o dietilaluminio. También es bien sabido que cuando se polimerizan alfa-olefinas usando estos sistemas catalíticos se pueden obtener polímeros estereoespecíficos. Los haluros de titanio usados ahora ampliamente son composiciones de tricloruro de titanio, que son producidas por:
15 (a) reducción de tetracloruro de titanio con aluminio metal, seguida por pulverización en estado seco para activarlo; (b) reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno o titanio metálico, seguido por pulverización; o (c) reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto de organoaluminio.
20

25 Sin embargo, la polimerización estereoespecí-

384865



alifáticos y tioéteres aromáticos.

5 (5) Compuestos orgánicos que contienen silicio, elegidos del grupo que consta de compuestos tipo monómero tales como tetrahidrocarbilsilanos, organohidrogenosilanos, organohalogenosilanos, organoaminosilanos, organoalcoxisilanos, organoarilosilanos, organosilicioisocianatos y ésteres de ácido carboxílico de organosilanol; compuestos tipo polímero tales como polisilalcohenos, organopolisilanos, organopolisiloxanos, 10 alfa,omega-dihaloorganopolisiloxanos, organociclopolisiloxanos y polisilazanos. Y

15 (6) Hidrocarburos elegidos del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos aromáticos halogenados, hidrocarburos alifáticos halogenados, e hidrocarburos alicíclicos halogenados.

20 La cantidad del componente auxiliar antes mencionado, que puede generalmente elegirse en la invención, está comprendida entre 0,005 y 0,40 moles (en el caso de los compuestos de silicio, de 0,01 a 1,4 moles, calculado como enlace SiO o Si-N) por mol de componente tricloruro de titanio en la composición obtenida por reducción de tetracloruro de titanio con aluminio metal. Las cantidades demasiado pequeñas hacen difícil conseguir los 25 objetos de la invención, y las cantidades demasiado gran

384865



des harán a veces difícil la pulverización.

El intervalo preferido de los componentes (1) a (6), por mol de componente tricloruro de titanio, es de 0,01 a 0,3 moles para los compuestos orgánicos que contienen oxígeno, y especialmente de 0,01 a 0,1 moles para los alcoholes, ácidos carboxílicos, haluros de ácido carboxílico y cetonas, y de 0,01 a 0,2 moles para los éteres y ésteres, y de 0,01 a 0,2 moles para los fenoles; de 0,005 a 0,3 moles para los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, especialmente de 0,01 a 0,1 moles para los nitrilos, compuestos azoicos e isocianatos, de 0,005 a 0,1 moles para las aminas primarias y secundarias, y de 0,01 a 0,2 moles para las aminas terciarias y heterocíclicas; de 0,01 a 0,3 moles para los compuestos orgánicos que contienen fósforo; de 0,01 a 0,40 moles, preferiblemente de 0,05 a 0,3 moles como enlace SiO o Si-N, para los compuestos orgánicos que contienen silicio; de 0,01 a 0,3 moles para el disulfuro de carbono y de 0,005 a 0,3 moles para los tioéteres; y de 0,01 a 0,3 moles para los hidrocarburos.

De los compuestos orgánicos de oxígeno, los éteres, ésteres carboxílicos y cetonas son los más preferidos, y después vienen los alcoholes y haluros de ácido carboxílico. Entre los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, las aminas, nitrilos y compuestos azoi

384865



cos son los más preferidos, y después vienen los isocianatos. Los compuestos orgánicos que contienen fósforo son preferidos tanto como los compuestos antes mencionados que vienen después. Los compuestos que contienen azufre son unos de los componentes auxiliares más preferidos. De los compuestos orgánicos que contienen silicio, los ésteres de ácido silanolcarboxílico, siloxanos de cadena rectilínea, polisiloxanos cíclicos, aminosilanos y silazanos son los más preferidos, y los otros vienen después. De los hidrocarburos, los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos aromáticos halogenados son los más preferidos, y los otros vienen después.

En la presente invención se puede usar cualquier método para pulverizar el tricloruro de titanio, obtenido por reducción de tetracloruro de titanio con aluminio metal, que sea capaz de pulverizar la composición de tricloruro de titanio hasta que no pueda identificarse el tipo alfa o gamma del espectro de difracción de rayos X del cristal de tricloruro de titanio. Por ejemplo, pueden citarse los medios de pulverización físicos o mecánicos tales como pulverización en molino de bolas, pulverización en molino vibratorio y pulverización en molino de impacto.

La pulverización puede efectuarse a temperatura ambiente, pero, si se desea, puede efectuarse a tem-

384865



peraturas menores o mayores, por ejemplo de -20 a +100°C. La pulverización puede efectuarse en atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno gaseoso y, si se desea, de otro gas inerte tal como argon y helio.

5 Antes del tratamiento de pulverización, la composición de tricloruro de titanio puede ser sometida a extracción con un disolvente a describir más adelante, seguido por el tratamiento de pulverización en presencia de componentes auxiliares.

10 La composición de tricloruro de titanio pulverizada es sometida luego a una etapa de extracción y lavado. El disolvente usado en esta etapa se elige del grupo que consta de: (i) compuestos elegidos de entre hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos aromáticos halogenados, tricloroetileno, hidrocarburos alicíclicos halogenados, y disulfuro de carbono; y (ii) mezclas de los compuestos (i) y de componente auxiliar elegido de entre los compuestos de los anteriores puntos (1), (2) y (5).

15
20 Son ejemplos específicos de los anteriores compuestos (i) los mismos descritos respecto al componente auxiliar (6). El tricloroetileno es el único hidrocarburo alifático halogenado que puede ser usado para este fin. Los compuestos análogos tales como tetracloroetileno, tetracloroetano, cloroformo, bromuro de n-butilo,

384865



bromuro de etilo y tetracloruro de carbono no tienen efecto de mejora del catalizador, y más bien deterioran el comportamiento del catalizador.

5 No hay restricción particular en la extracción de la composición de tricloruro de titanio pulverizada en presencia del componente auxiliar. Puede ser puesta en contacto con el disolvente a temperatura ambiente, o a temperaturas elevadas con agitación, o bajo enfriamiento con hielo. Generalmente, la puesta en contacto se efectúa a de 20 a 100°C, durante de varios minutos a varios días.

10 La composición de tricloruro de titanio así tratada es separada del disolvente y usada como componente del catalizador. Antes del uso, puede ser lavada o sometida a extracción con un disolvente puro de los citados antes en (i). Tal tratamiento puede ser efectuado por un método de lavado o extracción discontinuo, con un extractor Soxhlet, o por lavado continuo en contracorriente. Por cualquiera de estos métodos, el disolvente usado debe ser separado de la composición tratada de tricloruro de titanio, en la medida en que sea posible.

15 Cuando el disolvente mixto antes descrito en (ii), la cantidad de disolvente de (i) puede ser opcional, pero generalmente de 1 a 100 partes en peso por parte de composición de tricloruro de titanio pulveriza-

384865



da. El componente auxiliar (ii) puede usarse en cantidad de 0,005 a 10,0 partes en peso por parte de composición de tricloruro de titanio.

5 En el caso de que se use el disolvente mixto que contiene el compuesto orgánico que contiene oxígeno, antes mencionado en (1), la cantidad de compuestos que contienen oxígeno es de 0,005 a 10,0 partes en peso por parte de composición de tricloruro de titanio, preferiblemente de 0,01 a 10,0 partes para los éteres, 10 de 0,01 a 5,0 partes para cetonas y ésteres, de 0,005 a 0,3 partes para los alcoholes, de 0,005 a 0,2 partes para fenoles, y de 0,005 a 0,5 partes para haluros de ácido carboxílico y ácidos carboxílicos.

15 En el caso del disolvente mixto que contiene el compuesto orgánico que contiene nitrógeno (2), la cantidad de compuesto orgánico que contiene nitrógeno es usualmente de 0,005 a 0,5 partes en peso por parte de composición de tricloruro de titanio, preferiblemente de 0,01 a 0,5 partes en moles para las aminas heterocíclicas y aminas terciarias aromáticas, de 0,01 a 0,3 20 partes en moles para aminas terciarias, isocianatos, compuestos azoicos y nitrilos, y de 0,005 a 0,2 partes en moles para aminas secundarias.

25 En el caso del disolvente mixto que contiene el compuesto orgánico que contiene silicio, no hay limi-



1973

384865

tación particular respecto a la proporción entre la cantidad de compuesto y la de composición de tricloruro de titanio. Sin embargo, el intervalo preferido de la cantidad, por parte en peso de composición de tricloruro de titanio, es de 0,05 a 10 partes en peso para los organohalogenosilanos, de 0,05 a 5,0 partes en peso para los organoalcoxilanos, ariloxisilanos y organopolisiloxanos, de 0,02 a 2,0 partes en peso para los ésteres de ácido organosilanolcarboxílico y organosilazanos, y de 0,02 a 1,0 partes en peso para los organoisocianatosilanos (llamados alternativamente organosilicioisocianatos). La cantidad preferida de organosilanoles es de 0,02 a 1,0 partes en peso, y la de organosiltianos es de 0,02 a 2,0 partes en peso.

Cuando se prepara un disolvente mixto que comprende diversos compuestos seleccionados de los puntos (1), (2) y (5) antes mencionados, estos compuestos deben ser mezclados según las proporciones antes descritas. El disolvente mixto y los compuestos auxiliares pueden mezclarse en cualquier proporción deseada, pero generalmente la cantidad de disolvente inerte es mayor.

El catalizador usado en la presente invención consiste en un compuesto de organoaluminio y la composición de tricloruro de titanio obtenida por el método antes mencionado. Se puede usar cualquier compuesto de or-

384865

ganoaluminio que sea conocido como componente de catalizadores del tipo Ziegler-Natta.

Entre los ejemplos de tales compuestos de organoaluminio se incluyen, por ejemplo, trialcoholaluminio, haluros de dialcoholaluminio, alcóxidos de dialcoholaluminio, alcoxihaluros de alcoholaluminio, dihaluros de alcoholaluminio, productos de reacción de ellos con compuestos dadores de electrones, o productos de reacción de ellos con haluros de metal alcalino o fluoruros complejos de metal alcalino de metales de transición. Se describen ejemplos de compuestos dadores de electrones, por ejemplo, en las patentes EE.UU. nº 3.081.287, 3.116.274 y 3.230.208.

Los monómeros olefínicos a polimerizar con el catalizador de la invención son, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno y trimetilvinilsilano. El catalizador puede ser aplicado también a la copolimerización de etileno con propileno, etileno con 1-buteno, etileno con 1-hexeno, o propileno con estireno, y también a la homopolimerización de etileno.

La polimerización de olefinas usando el catalizador de la invención puede efectuarse por cualquier medio conocido, bajo condiciones conocidas. Por ejemplo, la polimerización puede efectuarse a una tempera-

384865



5 tura de 20 a 100°C, y a una presión desde la presión atmosférica normal a 100 kg/cm². La polimerización puede efectuarse en un disolvente inerte, o en ausencia de disolvente, cuando el monómero licuado actúa como disolvente en algunos casos, ya sea discontinua o continuamente.

10 En la polimerización de olefinas según el procedimiento de la invención, se puede usar hidrógeno como agente regulador del peso molecular de los polímeros olefínicos. Una vez completada la polimerización, el catalizador es desactivado, generalmente, con alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, butanol e isopropanol, de la misma manera que en la polimerización tipo Ziegler-Natta de olefinas. Sin embargo, cuando el rendimiento de polímero por unidad de cantidad de catalizador es grande, se puede prescindir del tratamiento de desactivación antes mencionado, y el catalizador puede ser

15 simplemente puesto en contacto con aire o vapor de agua.

20 La invención será descrita más mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, con los que no se pretende limitar la invención en forma alguna. Ejemplos 1 y 2, ejemplo de control, y ejemplos comparativos 1 a 8

25 Se hizo reaccionar tetracloruro de titanio (1.400 g) con 27,0 g de polvo de aluminio metal, en pre-

384865



sencia de 18,0 g de cloruro de aluminio, en un autoclave de acero inoxidable, a 200°C durante 20 horas. El tetracloruro de titanio sin reaccionar y el cloruro de aluminio libre fueron eliminados por destilación a presión atmosférica, a partir de la composición de tricloruro de titanio obtenida. El sólido restante fué calentado durante 5 horas a 200°C, a presión reducida de 0,2 mmHg, para eliminar el tetracloruro de titanio restante. Se obtuvieron 570 g de una composición de tricloruro de titanio, de color púrpura rojizo claro.

30 g de esta composición de tricloruro de titanio, y el compuesto auxiliar (compuesto orgánico que contiene oxígeno) indicado en la tabla 1-a, fueron puestos en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable que tenía una capacidad de 800 ml, y fueron molidos a 140 rpm durante aproximadamente 24 horas, en atmósfera de nitrógeno, en presencia de 100 bolas de acero inoxidable, cada una de las cuales tenía un diámetro de 16 mm, hasta que no se podía identificar el tipo alfa, gamma del espectro de difracción de rayos X del componente tricloruro de titanio. La composición pulverizada fué sometida a extracción y lavada durante 24 horas con el disolvente indicado en la tabla 1-a, usando un extractor Soxhlet provisto de filtro de vidrio, para formar una composición de tricloruro de titanio a usar como componente del ca-

384865



273

talizador.

En un matraz separable, de vidrio, de 500 ml, provisto de agitador, termómetro, entrada de soplado de propileno, y tubería de escape, se cargaron 250 ml de
5 queroseno refinado, y se purgó con nitrógeno durante 1 hora, con agitación. El componente tricloruro de titanio (2,0 g) antes obtenido, y 10 milimoles de cloruro de dietilaluminio, fueron añadidos en este orden, en atmósfera de nitrógeno, y se elevó la temperatura hasta 70°C.
10 Después se introdujo propileno, y se polimerizó durante 2 horas a presión atmosférica. Una vez completada la polimerización, el propileno fué reemplazado por nitrógeno gaseoso, y la temperatura fué disminuída. Se añadió metanol (100 ml) para desactivar el catalizador. La sus-
15 pensión de polímero fué filtrada, y el sólido pulverulento obtenido en una placa de filtración fué lavado varias veces con metanol, y secado durante 2 días a 70°C y a presión reducida de 50 mmHg, para obtener un polímero sólido de propileno. Los resultados obtenidos se
20 muestran en la tabla 1-a. Esta tabla muestra también los resultados obtenidos en un control en el que se polimerizó propileno de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio no pulverizada; ejemplo comparativo 1, en el que se po-
25 limerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejem

384865



5 plo 1, salvo en que la composición de tricloruro de tita-
nio pulverizada fué usada en ausencia del componente
auxiliar; ejemplo comparativo 2, en el que se polimeri-
zó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo
1, salvo en que se prescindió del tratamiento de extrac-
ción y lavado de la composición de tricloruro de tita-
nio; ejemplo comparativo 3, en el que se repitió el mé-
todo del ejemplo 1, salvo en que la composición de tri-
cloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 1
10 fué sometida a extracción y lavada de la misma manera
que en el ejemplo 1, y se usó la composición de tricloro-
ruro de titanio resultante; ejemplo comparativo 4, en el
que se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que una
composición de tricloruro de titanio fué sometida pri-
15 mero a extracción y lavada con un disolvente, y luego
fué pulverizada en ausencia del componente auxiliar;
ejemplo comparativo 5, en el que se repitió el método
del ejemplo 1, salvo en que se usó una composición de
tricloruro de titanio obtenida por extracción y lavado
20 adicionales de la composición de tricloruro de titanio
usada en el ejemplo comparativo 4 con un disolvente;
ejemplo comparativo 6, en el que se repitió el método
del ejemplo 1, salvo en que se usó una composición de
tricloruro de titanio obtenida reduciendo tetracloruro
25 de titanio con aluminio metal, en presencia de un compo-

384865



5 fica de alfa-olefinas usando un catalizador consistente
en una composición de tricloruro de titanio, preparada
de esa forma, y un compuesto de organoaluminio, tiene
como resultado la formación de grandes cantidades de po-
límico amorfo, debido a la insuficiente actividad de po-
limerización de estos catalizadores. Por tanto, usual-
mente, el procedimiento de manufactura de polímeros es-
tereoespecíficos de alfa-olefinas, tales como polipropi-
leno, implica una etapa de separación de polímico amorfo.
10

En la preparación comercial de polímeros tí-
picos de alfa-olefinas, tales como polipropileno, poli-
-1-buteno o poli-4-metil-1-penteno, alguno de los pro-
blemas muy importantes es el aumento de la cantidad de
polímico formado por unidad de cantidad de catalizador,
15 y la minimización de la cantidad de polímico amorfo. Al
aumentar las cantidades de polímico formado por unidad
de cantidad de catalizador, la cantidad de catalizador
usado puede ser menor, y el catalizador que queda en el
polímico puede ser eliminado más fácilmente. En conse-
cuencia, se reduce la cantidad de componente inorgáni-
co contenido en el producto, y la calidad del producto
puede ser mejorada en cuanto a la existencia de oxida-
ción, color, ojos de pescado, aptitud para intemperie,
20 transparencia y propiedades de aislamiento. Esto permi-

384865



te también simplificar la etapa de preparación de catalizador, etapa de eliminación de cenizas, etapa de separación de polímero amorfo, etc, en el procedimiento de producción de polímeros, e incluso eliminarlas en el caso de las dos etapas últimas, y tiene como resultado una reducción del coste de construcción de la instalación y del coste de producción de los polímeros.

5

El polímero no cristalino formado en la polimerización de alfa-olefinas no solo hace complicado el funcionamiento de la instalación de manufactura, sino que es absolutamente inútil. Tal polímero es tirado sin utilizarlo, y se convierte en causa del alto precio del producto polímero estereoespecífico. Por tanto, en vista de las circunstancias, se ha deseado el desarrollo de catalizadores que tengan gran actividad y que sean capaces de dar polímeros muy estereoespecíficos.

10

15

En general, una composición de tricloruro de titanio obtenida por reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno, titanio metal o aluminio metal, tiene poca actividad para las alfa-olefinas, y da polímeros de cristalinidad insuficiente. Con vistas a aumentar la actividad de tal catalizador, se ha propuesto un método para pulverizar una composición de tricloruro de titanio con un molino vibratorio o molino de bolas en seco (patente británica 850.910 y patente EE.UU.

20

25

384865



3.032.510).

Según esta propuesta, la actividad de polimeri-
zación puede ser aumentada por el tratamiento de pulveri-
zación, pero la cristalinidad del polímero tiende más
5 bien a disminuir. Como resultado, se empeora la este-
reoespecificidad del catalizador activado, y se forma gran
cantidad de polímero amorfo.

Otra propuesta en este sentido consiste en re-
ducir el tetracloruro de titanio con un metal tal como
10 aluminio, en presencia de una amina, éter o cetona, pa-
ra formar un compuesto complejo con el cloruro de alu-
minio formado, y lavarlo con un disolvente inerte, ami-
nas o éteres, para eliminar completamente el cloruro de
aluminio (patente francesa nº 1.315.782). Con el método
15 propuesto se pretende inhibir la formación de polímero
amorfo eliminando el cloruro de aluminio de la compo-
sición de tricloruro de titanio, por ser aquel causa
de la formación de polímero amorfo. Además, debido a las
severas condiciones de reacción achacables a la presen-
20 cia de aminas, éteres o cetonas, tiene lugar una reac-
ción entre el tricloruro de titanio resultante y estos
compuestos adicionales, y la actividad de polimeriza-
ción del catalizador, y su capacidad para formar polí-
mero estereoespecífico, tienden a reducirse. También es
25 usual que el comportamiento del catalizador de tricloru-

384865



5 ro de titanio producido bajo tales condiciones severas sea inferior al de una composición de tricloruro de titanio activada por pulverización. Otra desventaja de esta propuesta es que el comportamiento del catalizador se reduce marcadamente, a no ser que el complejo resultante de tricloruro de aluminio sea eliminado completamente.

10 Por otra parte, la patente EE.UU. 3.032.510 expone que el tetracloruro de titanio es reducido con aluminio metal en presencia de un hidrocarburo aromático tal como benceno y tolueno, el tricloruro de titanio resultante es recuperado y pulverizado, y el tricloruro de titanio pulverizado es usado como componente del catalizador. Este método puede conducir a una actividad de polimerización mejorada, pero halla dificultades para inhibir la formación de polímero amorfo.

15 Se ha hallado ahora que se pueden producir polímeros estereoespecíficos de olefinas, con inhibición conveniente de la formación de polímeros amorfos, y con actividad superior de polimerización, usando un catalizador que comprende un compuesto de organoaluminio y una composición de tricloruro de titanio preparada pulverizando un componente de tricloruro de titanio en presencia de cierto componente auxiliar, hasta que el tipo alfa o gamma del espectro de difracción de rayos X de la forma

384865

13



cristalina del tricloruro de titanio no pueda ser identificado, y sometiendo a extracción con un cierto disolvente la composición resultante de tricloruro de titanio.

5 El procedimiento de la invención tiene la ventaja de que se puede usar como componente auxiliar un intervalo muy amplio de compuestos, y que también se puede usar un amplio intervalo de disolventes, y que apenas hay restricciones en la disponibilidad y selección de estos compuestos.

10 Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para producir olefinas de cristalinidad aún más mejorada, y un catalizador para ello que presenta una actividad de polimerización notablemente aumentada.

15 Otros muchos objetos y ventajas de la invención serán evidentes por la siguiente descripción.

20 El procedimiento de la invención se diferencia de la primera propuesta anterior antes indicada en que el componente de tricloruro de titanio no es simplemente pulverizado; de la segunda propuesta en que la pulverización ha de ser efectuada en presencia de un componente auxiliar, hasta que no pueda ser identificado como tal el tipo alfa o gamma del espectro de difracción de rayos X de la forma cristalina del tricloruro de titanio; y también de la tercera propuesta, en que el tri-

25

384865



5 cloruro de titanio ha de ser pulverizado en presencia de
un componente auxiliar, y el producto pulverizado ha de
ser sometido a extracción con un disolvente. En la pre-
sente invención, la combinación de las condiciones antes
mencionadas es esencial, y la omisión de cualquiera de
tales condiciones, para seguir propuestas anteriores, no
produciría el efecto de mejora superior de la invención.
Esto se hará más claro mediante los ejemplos y ejemplos
comparativos que aparecen más adelante en la memoria des-
criptiva.

10 En la presente invención, el componente tricloro-
ruro de titanio se obtiene reduciendo tetracloruro de ti-
tanio con aluminio metal, de manera bien conocida en la
técnica.

15 En la preparación del catalizador de la inven-
ción, primero se pulveriza el tricloruro de titanio en
presencia de un componente auxiliar, hasta que el tipo
alfa o gamma del espectro de difracción de rayos X de
la forma cristalina del tricloruro de titanio no pueda
20 ser identificado. Los objetos de la invención no pueden
conseguirse cuando la pulverización se efectúa en ausen-
cia del componente auxiliar. También se debe observar
que los objetos de la presente invención no pueden con-
seguirse si solo se efectúa una etapa de extracción y
25 lavado de tricloruro de titanio con disolvente, omitien-

384865



do la etapa de pulverización.

Se usa un amplio intervalo de compuestos como componente auxiliar que ha de estar presente en el momento del tratamiento de pulverización del componente de tricloruro de titanio, en el método de la presente invención.

Entre ellos se incluyen:

(1) Compuestos orgánicos que contienen oxígeno, elegidos del grupo que consta de éteres alifáticos, éteres aromáticos, ésteres de ácido carboxílico alifático, ésteres de ácido carboxílico aromático, alcoholes alifáticos, fenoles, ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, haluros de ácido carboxílico alifático, haluros de ácido carboxílico aromático, cetonas alifáticas y cetonas aromáticas.

(2) Compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, elegidos del grupo que consta de aminas alifáticas, aminas aromáticas, aminas heterocíclicas, nitrilos aromáticos, isocianatos aromáticos y compuestos azoicos aromáticos.

(3) Compuestos orgánicos que contienen fósforo, elegidos del grupo que consta de fosfinas alifáticas, fosfinas aromáticas, fosfitos alifáticos y fosfitos aromáticos.

(4) Compuestos que contienen azufre, elegidos del grupo que consta de disulfuro de carbono, tioéteres



13

384865

5 nente auxiliar (componente orgánico que contiene oxígeno) y sin pulverizar, extrayendo y lavando con un disolvente de la misma manera expuesta en el ejemplo 1; ejemplo comparativo 7, en el que se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que se usó un tricloruro de titanio obtenido reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio metal, en presencia de un componente auxiliar (compuesto orgánico que contiene oxígeno), y pulverizando la composición resultante de tricloruro de titanio, prescindiendo de la etapa de extracción y lavado; y ejemplo 10 comparativo 8, en el que se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada fué obtenida reduciendo el tetracloruro de titanio con hidrógeno.

15 En todas las tablas que aparecen en esta memoria descriptiva, IT significa isotacticidad total, lo que expresa el tanto por ciento en peso de polímero difícilmente soluble en un disolvente de extracción específico (usualmente heptano), basado en el peso de polímero total formado (la porción de polímero fácilmente soluble en el disolvente de polimerización es pesada tras evaporación del disolvente, e incluida en el peso de polímero total). Por otra parte, la isotacticidad parcial indica el tanto por ciento del peso de un polímero 20 que es difícilmente soluble en un disolvente de extrac-

25

384865



ción específico, basado en el peso de polímero, excluyendo
el peso de la porción fácilmente soluble en el disolvente
de polimerización. Por tanto, usualmente, la isotacticidad
total es menor que la isotacticidad parcial. DA es abrevia
5 tura de densidad aparente; el peso de polímero se expresa
en gramos, y su volumen aparente en centímetros cúbicos.



Tabla I-a

	Componente $TiCl_3$		Etapa de tratamiento de mollienda	Etapa de tratamiento de extracción	Compuesto de organo-aluminio	Polipropileno			
	Reducción	Si Componente auxiliar** (moles)				Si o no Disolvente	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
Ej. 1	Al	si acetato de butilo (0,1)	si tolueno	(C_2H_5) ₂ AlCl	120,3	94,9	0,371		
Ej. 2*	idem	si idem (")	si idem	idem	118,9	94,3	0,369		
Control	idem	no -	no -	idem	6,0	-	-		
Comp. 1	idem	si -	no -	idem	71,0	88,8	0,304		
Comp. 2	idem	si acetato de butilo (0,1)	no -	idem	59,2	90,6	0,333		
Comp. 3	idem	no -	si tolueno	idem	13,2	96,2	-		
Comp. 4	idem	si -	si tolueno (extracción antes de moler)	idem	71,0	88,3	0,311		
Comp. 5	idem	si -	si tolueno (extracción antes y después de moler)	idem	81,5	91,0	0,302		
Comp. 6	Al+acetato de butilo	no -	si tolueno	idem	5,3	93,5	-		
Comp. 7	idem	si acetato de butilo (0,1)	no -	idem	32,1	89,2	-		
Comp. 8	hidrógeno	si idem (0,1)	si tolueno	idem	45,0	88,0	0,245		

* El componente $TiCl_3$ fué sometido a extracción con tolueno antes de moler.

*** Cantidad añadida de componentes auxiliares a 1 mol de componente $TiCl_3$.

384865

13



Ejemplos 3 a 28, ejemplos comparativos 9 a 32

5 Se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que se variaron las cantidades y clases de componentes auxiliares consistentes en compuestos orgánicos que tienen oxígeno, y de disolventes de extracción. Los resultados se muestran en la Tabla I-b.

384805

13



Tabla I-b

	Componente TiCl ₃			Polipropileno		
	Componente auxiliar Clase	Cantidad	Disolvente de extracción	Rendi-	DA	
				miento total (g)	IT (%) (g/cc)	
Ej. 3	Eter difenilico	3,8 g	Tolueno	103,0	95,1	0,377
Comp. 9	idem	"	-	69,3	90,6	0,341
Ej. 4	Anisol	2,2 g	Tolueno	120,9	94,9	0,380
Ej. 5	idem	"	Heptano	101,1	92,8	0,360
Ej. 6	idem	"	Clorobence-	128,3	95,5	0,370
Comp. 10	idem	"	no	73,9	90,4	0,350
Ej. 7	Eter n-butílico	2,1 g	Tolueno	100,0	95,6	0,405
Comp. 11	idem	"	-	90,0	92,6	0,387
Ej. 8	Eter alilbutílico	1,7 g	Tolueno	93,0	93,6	0,377
Comp. 12	idem	"	-	50,6	92,0	0,348
Ej. 9	o-dimetoxibenceno	2,7 g	Clorobence-	120,3	93,2	0,361
Comp. 13	idem	"	no	65,3	90,3	0,340
Ej. 10	o-bromoanisol	4,0 g	Tolueno	130,3	94,2	0,378
Comp. 14	idem	"	-	72,0	91,4	0,355
Ej. 11	Formiato de etilo	1,1 g	Tolueno	108,0	95,2	0,352
Comp. 15	idem	"	-	56,8	89,7	0,314



Ej. 12	Acetato de etilo	1,4 g	Tolueno	121,5	94,3	0,355
Comp. 16	idem	"	Tolueno	72,5	90,2	0,320
Ej. 13	Butirato de butilo	2,3 g	Tolueno	100,0	94,0	0,355
Comp. 17	idem	"	-	60,0	90,0	0,311
Ej. 14	Laurato de etilo	3,5 g	Tolueno	95,0	93,4	0,350
Comp. 18	idem	"	-	72,0	90,5	0,321
Ej. 15	Metacrilato de metilo	1,5 g	Tolueno	92,0	94,0	0,340
Comp. 19	idem	"	-	54,0	89,5	0,340
Ej. 16	Benzoato de metilo	2,0 g	Tolueno	92,0	94,0	0,340
Comp. 20	idem	"	-	54,0	89,5	0,340
Ej. 17	Monocloroacetato de etilo	1,8 g	Clorobence- no	92,5	95,9	0,355
Comp. 21	idem	"	-	62,0	90,5	0,321
Ej. 18	Trifluoroacetato de etilo	2,1 g	Tolueno	105,2	95,0	0,340
Comp. 22	idem	"	-	60,3	91,0	0,302
Ej. 19	Acetona	1,0 g	Tolueno	93,2	91,3	0,296
Comp. 23	idem	"	-	33,2	87,3	0,216
Ej. 20	Acetofenona	1,8 g	Tolueno	92,5	93,9	0,340
Comp. 24	idem	"	-	28,2	88,0	0,220
Ej. 21	Acetilacetona	1,1 g	Tolueno	95,0	92,7	0,360
Comp. 25	idem	"	-	40,8	82,6	0,361
Ej. 22	Antraquinona	2,4 g	Tolueno	94,7	93,6	0,344
Comp. 26	idem	"	-	23,8	87,0	0,220

384865

13



Ej. 23	Etanol	0,4 g	Tolueno	115,1	93,2	0,342
Comp. 27	idem	"	-	81,1	88,7	0,293
Ej. 24	Fenol	0,7 g	Tolueno	102,8	91,2	0,299
Comp. 28	idem	"	-	72,0	87,3	0,251
Ej. 25	Cloruro de benzoilo	1,1 g	Tolueno	95,0	94,8	0,381
Comp. 29	idem	"	-	24,8	86,6	0,295
Ej. 26	Acido benzoico	0,9 g	Tolueno	108,3	90,9	0,303
Comp. 30	idem	"	-	53,9	86,3	0,253
Ej. 27	Acido acético	0,4 g	Tolueno	96,0	90,8	0,279
Comp. 31	idem	"	-	52,0	87,3	0,261
Ej. 28	Acido láurico	1,6 g	Tolueno	103,2	93,3	0,330
Comp. 32	idem	"	-	76,3	87,5	0,324

Ejemplo 29 y ejemplo comparativo 33

5 En un molino de bolas cilíndrico, de acero, de 800 ml, se cargaron 30 g de la composición de tricloruro de titanio no pulverizada producida en el ejemplo 1, y 2,4 g de fenetol, en atmósfera de nitrógeno, junto con 100 bo-
10 las de acero, cada una de las cuales tenía un diámetro de 16 mm, y se efectuó la pulverización durante 24 horas a temperatura ambiente. La mezcla resultante de composición
15 de tricloruro de titanio y fenetol fué puesta en un extractor Soxhlet provisto de filtro de vidrio, en atmósfera de nitrógeno y fué sometida a extracción y lavada con tolueno durante 24 horas. Una vez completado el tratamiento de extracción y lavado, el exceso de tolueno fué eliminado por
20 destilación bajo presión reducida, a 70°C, produciendo una composición seca de tricloruro de titanio.

En un matraz de 5 litros, de 4 bocas, provisto de agitador, entrada para inserción de termómetro, entrada de soplado con nitrógeno, y salida de escape, se cargaron 3,8
20 litros de queroseno refinado y 120 g de fluoruro de potasio titanio, y el interior del matraz fué purgado suficientemente con nitrógeno, con agitación. Luego se añadió cloruro de etilaluminio (245 g), y estos componentes fueron hechos reac-
25 cionar durante 6 horas a 60°C. El producto fué enfriado hasta temperatura ambiente, y se le dejó reposar. El líquido

384865



que sobrenadaba fué recuperado. La concentración de compues
to de organoaluminio, basada en el aluminio, en el líquido
que sobrenadaba, fué 0,237 mol/litro.

5 Se cargaron 210 ml de queroseno refinado en un ma
traz separable de 500 ml, provisto de agitador, entrada pa
ra soplado de propileno, termómetro, y tubería de escape.
Con agitación, el interior del matraz fué purgado totalmen
te con nitrógeno, y luego se cargaron en el matraz 42 ml de
una solución del compuesto de organoaluminio resultante, en
10 queroseno, y 0,28 ml de éter alilbutílico. Subsiguientemen
te se añadieron 1,98 g de la composición de tricloruro de
titanio preparada antes, y la temperatura fué elevada hasta
70°C. Se introdujo propileno gaseoso a presión atmosférica,
en cantidad ligeramente en exceso respecto a la cantidad a
15 absorber; y se polimerizó durante 2 horas. Después, el pro
pileno gaseoso fué reemplazado por nitrógeno gaseoso. El
producto fué enfriado, y el catalizador fué desactivado por
adición de 100 ml de metanol. El producto fué retirado del
matraz, y se recuperó un polímero sólido por filtración, so
20 bre el filtro de vidrio. El polímero sólido fué lavado va
rias veces con metanol, y secado a 70°C durante 48 horas,
en un secador de vacío. El rendimiento de polímero sólido
(polipropileno) fué 134,1 g, y tenía una densidad aparente
de 0,375 y una cristalinidad del 96,5%. La cantidad de polí
25 mero disuelta en el filtrado fué 2,4 g. Por tanto, el ren-



dimiento total fué 136,5 g, y la cristalinidad del polímero total (IT) fué 95,2%.

5 Cuando se repitió el método anterior, salvo en que la composición de tricloruro de titanio no fué sometida a extracción ni lavada tras la pulverización, se obtuvo polipropileno en una cantidad total (suma de polímero sólido y polímero disuelto en queroseno) igual a 80,0 g, y tenía una densidad aparente de 0,302 y una cristalinidad de 91,8%.

10 Ejemplo 30 y ejemplo comparativo 34

15 Se efectuó la polimerización de propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 29, salvo en que se usaron, en ausencia de éter alilbutílico, 2 g de la composición de tricloruro de titanio del ejemplo 3, y 10 milimoles de etoxicloruro de etilaluminio, en vez del producto de reacción de dicloruro de etilaluminio con fluoruro de potasio titanio, y la polimerización fué efectuada durante 1 hora. El rendimiento de polipropileno total fué 66,6 g, y tenía
20 una cristalinidad de 86,0% y una densidad aparente de 0,299.

25 Cuando se repitió el método anterior, salvo en que se usó una composición de tricloruro de titanio que no había sido sometida a extracción con tolueno, la cantidad de polipropileno total producida fué 50,2 g, y tenía una cristalinidad de 83,4% y una densidad aparente de 0,275

384865



(ejemplo comparativo 34).

Ejemplo 31 y ejemplo comparativo 35

5 El interior de un autoclave de 2 litros fué purga
do suficientemente con nitrógeno gaseoso. Una ampolla de
vidrio que contenía 0,015 g del mismo componente de tricloro-
ruro de titanio usado en el ejemplo 1 fué montada en una
tubería de ajuste de termómetro, en el autoclave, de manera
10 que, por rotación de un agitador, las aspas de agitación
chocasen con la ampolla y la rompiesen. El interior del auto-
clave fué purgado y además con propileno gaseoso, y se intro-
dujeron en el autoclave, a temperatura ambiente, 460 g de
propileno y 7,5 milimoles de cloruro de dietilaluminio, se-
15 guido por introducción de 2200 ml de hidrógeno. El sistema
fué calentado a 80°C, y luego se puso en marcha el agitador.
Por rotura de la ampolla, se inició la polimerización de pro-
pileno. Tras polimerizar durante 8 horas, el propileno sin
reaccionar fué barrido, y el catalizador fué desactivado por
20 adición de metanol. Se obtuvo polipropileno en cantidad de
167 g. Tenía una densidad aparente de 0,320, una cristalini-
dad de 88% y un (η) de 3,63.

25 Cuando se repite el método anterior, salvo en que
se usó una composición de tricloruro de titanio que no ha-
bía sido sometida a extracción ni lavada con tolueno, se ob-

384865 13



tuvo polipropileno en cantidad de 104 g. Tenía una densidad aparente de 0,300 y una cristalinidad de 83%. (Ejemplo comparativo 35).

5

Ejemplo 32 y ejemplo comparativo 36

Usando el aparato usado en el ejemplo 3, se añadieron 1,5 g de la misma composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo 3, y 10 milimoles de cloruro de dietilaluminio. Con agitación, la mezcla fué calentada a 40°C, y se añadieron gota a gota 50 ml de 4-metil-1-penteno, durante un período de 10 min. La polimerización fué efectuada durante 1 hora, y el producto fué tratado posteriormente de la misma manera expuesta en el ejemplo 2. El rendimiento del polímero producido fué 19 g, y tenía una cristalinidad de 92%.

Quando se repitió el método anterior, salvo en que se usó una composición de tricloruro de titanio no sometida a extracción ni lavada con tolueno, el polímero fué obtenido en cantidad de 13 g, y tenía una cristalinidad de 87,8% (Ejemplo comparativo 36).

Ejemplo 33 y ejemplo comparativo 37

25

Usando el mismo catalizador y aparato usados en

4.4.73

384865



5 el ejemplo 1, se introdujo una mezcla gaseosa de 98,8 partes en volumen de propileno y 1,2 partes en volumen de etileno, a 70°C durante 1 hora. Se formó un polímero que tenía una cristalinidad de 85,8% y un contenido de etileno del 2,4%, en cantidad de 57 g.

10 Cuando se repitió el método anterior, salvo en que se usó una composición de tricloruro de titanio no sometida a extracción ni lavada con tolueno, se obtuvo un polímero que tenía una cristalinidad de 83%, en cantidad de 35 g (Ejemplo comparativo 37).

Ejemplos 34 a 35, y ejemplos comparativos 38 a 46

15 Se efectuó la polimerización de propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 1, usando la composición de tricloruro de titanio (abreviadamente $TiCl_3(A)$) obtenida de la misma manera que en el ejemplo 1, pero prescindiendo del tratamiento de pulverización, o una composición de tricloruro de titanio activada (abreviadamente $TiCl_3(AA)$) que fué obtenida poniendo 120 g de composición de tricloruro de titanio lavada en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable de 800 ml, y activándola mediante un molino vibratorio en presencia de 850 bolas de acero inoxidable, cada una de las cuales tenía un diámetro de 10 mm, 20
25 seguido por ajuste del tamaño de partícula en atmósfera de

384865

13



nitrógeno, y separación de la composición de tricloruro de titanio que tenía partículas finas, ambas cosas conjuntamente con tolueno y anisol como componentes auxiliares. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla II-a.

5 Este ejemplo muestra también los resultados obtenidos en el ejemplo comparativo 38, en el que se polimerizó propileno de la misma manera que en el ejemplo 34, salvo en que se usó una composición de tricloruro de titanio no pulverizada; ejemplo comparativo 39, en el que se polimerizó
10 propileno de la misma manera expuesta para el ejemplo 34, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio pulverizada en ausencia de componente auxiliar; ejemplo comparativo 40, en el que se polimerizó propileno de la misma
15 manera expuesta en el ejemplo 34, salvo en que se prescindió del tratamiento de extracción y lavado de la composición de tricloruro de titanio; ejemplo comparativo 41, en el que se repitió el método del ejemplo 34, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 39 fué sometida a extracción y lavada de la misma
20 ma manera que en el ejemplo 34, y se usó la composición de tricloruro de titanio resultante; ejemplo comparativo 42, en el que se repitió el método del ejemplo 34, salvo en que la composición de tricloruro de titanio fué sometida primero a extracción y lavada con un disolvente, y luego fué
25 pulverizada en ausencia de componente auxiliar; ejemplo



comparativo 43, en el que se repitió el método del ejemplo 34, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio obtenida en el ejemplo comparativo 39, lavada además primero con tolueno y luego con anisol; ejemplo comparati-
5 vo 44, en el que se repitió el método del ejemplo 34, salvo en que se usó una composición de tricloruro de titanio obtenida reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio metal, en presencia de un componente auxiliar (componente orgánico que contiene oxígeno), y que, sin pulverizar, fué
10 sometida a extracción y lavada con un disolvente, de la misma manera expuesta en el ejemplo 34; ejemplo comparativo 35, en el que se repitió el método del ejemplo 34, salvo en que se usó un tricloruro de titanio obtenido reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio metal, en
15 presencia de un componente auxiliar (compuesto orgánico que contiene oxígeno), y se pulverizó el tricloruro de titanio resultante, prescindiendo de la etapa de extracción y lavado; y ejemplo comparativo 46, en el que se repitió el método del ejemplo 34, salvo en que la composición de
20 tricloruro de titanio usada fué obtenida reduciendo tetracloruro de titanio con hidrógeno.

384865



Tabla II-a

	Componente TiCl ₃				Etapa de tratamiento de molienda		Etapa de tratamiento de extracción		Compuesto de organoaluminio (C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Reh-dien-to total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
	Reducción	Etapa de tratamiento de molienda		Si o no	Disolvente	Si o no	Tracción					
		Si o no	Clase					Cantidad				
Ej. 34	Al	Si	-	-	si	Tolueno + anisol		(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	153,2	96,2		
Ej. 35*	idem	no	-	-	si	idem		idem	171,2	95,7		
Comp. 38	idem	no	-	-	no	-		idem	6,5	93,3		
Comp. 39	idem	si	-	-	no	-		idem	71,0	88,8		
Comp. 40	idem	si	tolueno 5 moles ansol 0,5 moles	-	no	-		idem	61,3	87,5		
Comp. 41	idem	no	-	-	si	Tolueno + anisol		idem	6,7	92,9		
Comp. 42	idem	si	-	-	si	idem (extracción antes de moler)		idem	62,3	86,9		
Comp. 43	idem	si	-	-	si	12 tolueno, 28 anisol (extracción con dos disolventes uno a uno)		idem	53,2	93,1		
Comp. 44	Al + (tolueno anisol)	no	-	-	si	Tolueno + anisol		idem	10,3	94,0		

4.4.73

Comp. 45	idem	si tolueno 1,5 ml (anisol 0,015 moles	no	idem	61,3	87,9
Comp. 46	hidrógeno	si idem "	si Tolueno + anisol	idem	66,2	86,3

SE Se usó $TiCl_3$ AA manufacturado por Stanffer Chemical Co.

SEB Partes molares a componente $TiCl_3$

SEB Se preparó $TiCl_3$ en presencia de 6 ml de tolueno, haciendo reaccionar 1 mol de $TiCl_4$, 10,8 ml de anisol y 0,1 moles de polvo de Al, durante 12 horas, y luego filtrando, lavando tres veces con tolueno, y secando.

384865

13



384865

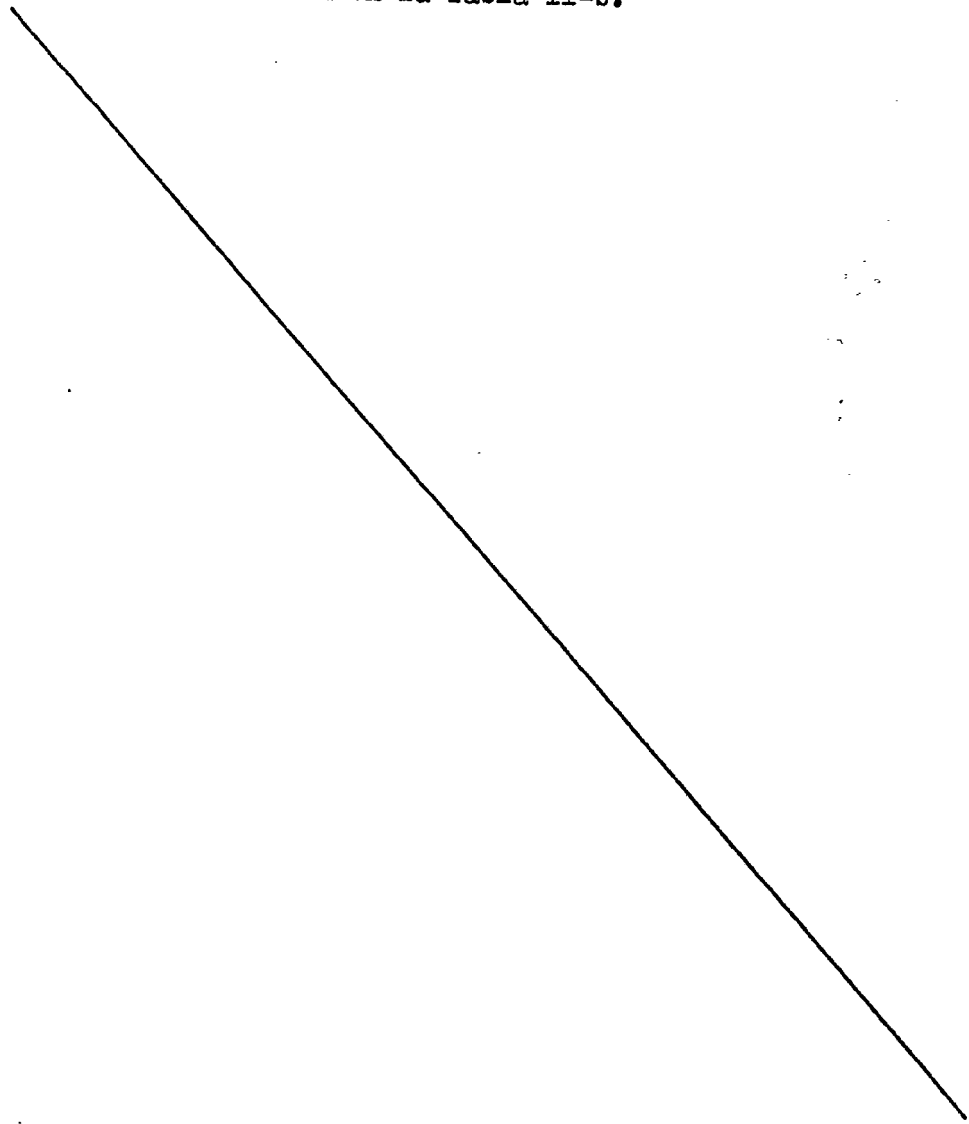
13



Ejemplos 36 a 43, y ejemplos comparativos 47 a 54

Se repitió el método del ejemplo 34, bajo condiciones variables, según se indica a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla II-b.

5



384865



Tabla II-b

	Componente TiCl ₃			Polipropileno			
	Componente auxiliar			Disolvente de extracción, ml	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
	Clase	Cantidad					
Ej. 36	Anisol	1,8 ml	(tolueno 150 anisol 8,2)	172,3	94,5	0,354	
Comp. 47	idem	"	-	53,3	90,3	0,344	
Ej. 37	Aceite de silicona	3,0 ml	(tolueno 150 anisol 8,2)	158,2	95,1	0,366	
Comp. 48	idem	"	-	83,3	91,1	0,342	
Ej. 38	Acetato de butilo	1,5 g	(tolueno 150 anisol 8,2)	146,3	94,8	0,386	
Comp. 49	idem	"	-	61,0	90,0	0,269	
Ej. 39	Benzonitrilo	0,6 g	(tolueno 150 anisol 8,2)	118,9	95,2	0,364	
Comp. 50	idem	"	-	45	88,9	-	
Ej. 40	Piridina	0,5 g	(tolueno 150 anisol 8,2)	153,3	94,9	0,366	
Comp. 51	idem	"	-	64,1	88,5	-	
Ej. 41	Tricloroetileno	1,5 g	(tolueno 150 anisol 8,2)	121,0	95,4	0,351	
Comp. 52	idem	"	-	63,9	92,5	-	

384865

13



Ej. 42	Fosfito de trifenilo	3,3 g	(tolueno 150 anisol 8,2	129,5	94,4	0,354
Comp. 53	idem	"	-	40,8	91,6	-
Ej. 43	Tolueno	20 ml	(tolueno 150 anisol 8,2	162,3	95,8	0,377
Comp. 54	idem	"	-	67,3	94,2	-

384865



Ejemplo 44 y ejemplos comparativos 55 a 63

5 Se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que se usó ciclohexano como componente auxiliar. Los resultados se muestran en la Tabla III-a.

10 Esta tabla muestra también los resultados obtenidos en el ejemplo comparativo 55, en el que se polimerizó propileno de la misma manera que en el ejemplo 44, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio sin pulverizar; ejemplo comparativo 56, en el que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 44, salvo en que la composición de tricloruro de titanio pulverizada fué usada en ausencia de componente auxiliar; ejemplo comparativo 57, en el que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 44, salvo en que se prescindió del tratamiento de extracción y lavado de la composición de tricloruro de titanio; ejemplo comparativo 58, en el que se repitió el método del ejemplo 44, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 56 fué sometida a extracción y lavada de la misma manera que en el ejemplo 44, y se usó la composición de tricloruro de titanio resultante; ejemplo comparativo 59, en el que se repitió el método del ejemplo 44, salvo en que una composición de tricloruro de titanio fué sometida primero a
25 extracción y lavada con un disolvente, y luego fué pulveri-

384865



zada en ausencia del componente auxiliar; ejemplo compa-
rativo 60, en el que se repitió el método del ejemplo 44
salvo en que se usó una composición de tricloruro de tita-
nio obtenida sometiendo además a extracción y lavando, con
5 un disolvente, la composición de tricloruro de titanio usa-
da en el ejemplo comparativo 59; ejemplo comparativo 61, en
el que se repitió el método del ejemplo 44, salvo en que se
usó una composición de tricloruro de titanio obtenida redu-
ciendo tetracloruro de titanio con aluminio metal, en pre-
10 sencia de un componente auxiliar (componente orgánico que
contiene oxígeno), y, sin pulverizar, extrayendo y lavando
con un disolvente, de la misma manera expuesta en el ejemplo
44; ejemplo comparativo 62, en el que se repitió el método
del ejemplo 44, salvo en que se usó un tricloruro de titanio
15 obtenido reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio me-
tal, en presencia de un componente auxiliar (compuesto orgá-
nico que contiene oxígeno), y pulverizando el tricloruro de
titanio resultante, prescindiendo de la etapa de extracción
y lavado; y ejemplo comparativo 63, en el que se repitió el
20 método del ejemplo 44, salvo en que la composición de tri-
cloruro de titanio usada fué obtenida reduciendo tetracloru-
ro de titanio con hidrógeno.

25

4.4.73



Tabla III-a

	Componente TiCl ₃										Polipropileno		
	Reducción	Etapa de tratamiento de molienda		Cantidad	Etapa de tratamiento de extracción		Compuesto de organoaluminio	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)			
		Si	Clase		Si	Disolvente							
													no
Ej. 44	Al	si	Ciclohexano	1,89 g	si	Tolueno	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	88,0	96,0	0,378			
Comp. 55	idem	no	-		no	-	idem	6,5	93,3				
Comp. 56	idem	si	-		no	-	idem	71,0	88,8	0,304			
Comp. 57	idem	si	Ciclohexano	1,89 g	no	-	idem	63,0	91,5	0,357			
Comp. 58	idem	no	-		si	Tolueno	idem	13,2	96,2				
Comp. 59	idem	si	-		si	idem (extracción antes de moler)	idem						
Comp. 60	idem	si	-		si	Tolueno (extracción antes y después de moler)	idem	71,0	88,3	0,311			
Comp. 61	Al+ciclohexano	-	-		si	Tolueno	idem	81,5	91,0	0,302			
Comp. 62	idem	si	Ciclohexano	1,89 g	no	-	idem	8,3	96,0				
Comp. 63	Hidrógeno	si	idem	1,89 g	si	Tolueno	idem	64,0	93,4				
							idem	34,8	88,9	0,330			

384865

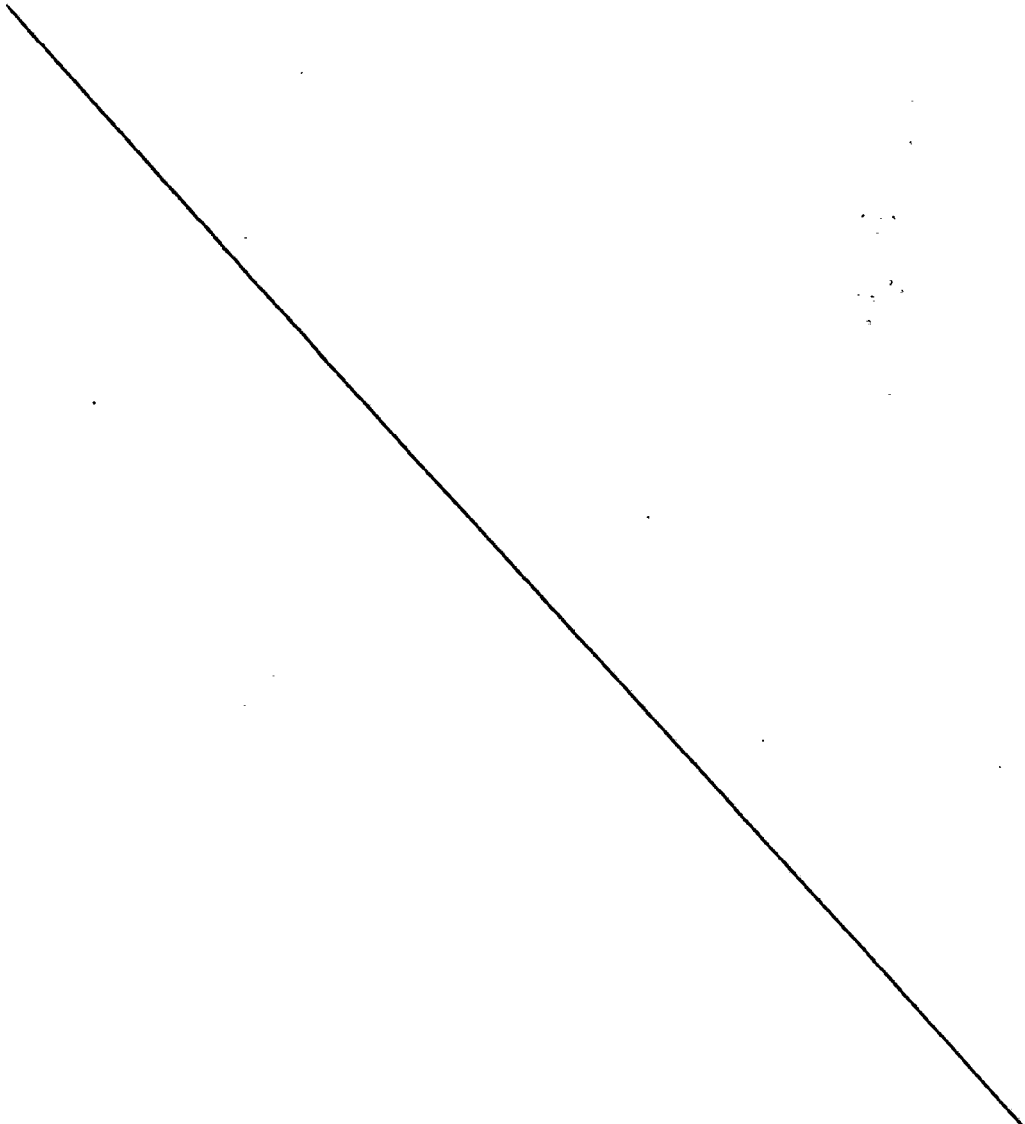


13 1973

Ejemplos 45 a 57, y ejemplos comparativos 64 a 73

Se repitió el método del ejemplo 44 bajo condiciones variables, indicadas a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla III-b.

5



384865



Tabla III-b

	Componente $TiCl_3$		Polipropileno			
	Componente auxiliar		Disolvente de extracción	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
	Clase	Cantidad				
Ej. 45*	Tolueno	2,0 g	Tolueno	101,2	97,1	0,412
Comp. 64*	idem	"	-	89,0	94,5	
Ej. 46	Queroseno	2,4 g	n-heptano	62,5	94,8	0,391
Ej. 47	idem	"	Tolueno	69,8	96,4	0,385
Ej. 48	idem	"	Clorobenceno	74,5	96,1	0,379
Comp. 65	idem	"	-	55,8	93,5	0,366
Ej. 49	n-heptano	2,2 g	Tolueno	64,8	95,8	0,392
Comp. 66	idem	"	-	48,8	93,3	0,366
Ej. 50	Decalina	2,8 g	Tolueno	70,7	95,4	0,429
Comp. 67	idem	"	-	66,6	91,5	0,389
Ej. 51	Benceno	2,4 g	Tolueno	79,7	95,2	0,392
Comp. 68	idem	"	-	69,4	91,7	0,354
Ej. 52	Naftaleno	2,9 g	Tolueno	91,3	95,2	0,388
Comp. 69	idem	"	-	71,5	92,7	0,368
Ej. 53	Estireno	2,3 g	Tolueno	86,8	94,2	0,360
Comp. 70	idem	"	-	71,6	89,3	0,330
Ej. 54***	Ciclohexano	1,89 g	Tolueno	349	95,8	0,398
Comp. 71***	idem	"	-	225	92,5	0,353
Ej. 55	Clorobenceno	2,9 g	Tolueno	84,0	95,7	0,403
Comp. 72	idem	"	-	47,2	87,1	0,341
Ej. 56***	Tricloroestireno	2,05 g	Tolueno	28,0	92,8	0,345

384865



Ej. 57	Ciclohexano	1,89 g	idem	42	87	0,365
Comp. 73	idem	"	-	35	84	0,345

* El experimento se efectuó como en el ejemplo 29.

** La polimerización se efectuó como en el ejemplo 31, salvo en que se usaron 0,2 g de componente $TiCl_3$ y 590 g de propileno licuado, a $50^{\circ}C$, durante 4 horas.

*** La polimerización de 4-metil-1-penteno se efectuó como en el ejemplo 32.

**** La copolimerización de etileno y propileno se efectuó como en el ejemplo 33.

384865



Ejemplo 58, y ejemplos comparativos 74 a 82

5 Se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que se usó como componente auxiliar polimetilsiloxano que tenía un peso molecular de 44.000. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla IV-a.

10 La tabla muestra también los resultados obtenidos en el ejemplo comparativo 74, en el que se polimerizó propileno de la misma manera que en el ejemplo 58, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio sin pulverizar; ejemplo comparativo 75, en el que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 58, salvo en que la composición de tricloruro de titanio pulverizada fué usada en ausencia del componente auxiliar; ejemplo comparativo 76, en el que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 58, salvo en que se prescindió del tratamiento de extracción y lavado de la composición de tricloruro de titanio; ejemplo comparativo 77, en el que se repitió el método del ejemplo 58, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 75 fué sometida a extracción y lavada de la misma manera que en el ejemplo 58, y se usó la composición resultante de tricloruro de titanio; ejemplo comparativo 78, en el que se repitió el método del ejemplo 58, salvo en que una composición de tricloruro de titanio fué sometida primero a extrac

384865



ción y lavada con un disolvente, y luego fué pulverizada en
ausencia del componente auxiliar; ejemplo comparativo 79,
en el que se repitió el método del ejemplo 58, salvo en que
se usó una composición de tricloruro de titanio obtenida so
5 metiendo además a extracción y lavando con un disolvente la
composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo com
parativo 78; ejemplo comparativo 80, en el que se repitió el
método del ejemplo 58, salvo en que se usó una composición
de tricloruro de titanio obtenida reduciendo tetracloruro
10 de titanio con aluminio metal, en presencia de un componen
te auxiliar (componente orgánico que contiene oxígeno), y,
sin pulverizar, extrayendo y lavando con un disolvente, de
la misma manera expuesta en el ejemplo 58; ejemplo compara
tivo 81, en el que se repitió el método del ejemplo 58, sal
15 vo en que se usó un tricloruro de titanio obtenido reducién
do tetracloruro de titanio con aluminio metal, en presencia
de un componente auxiliar (compuesto orgánico que contiene
oxígeno), y pulverizando el tricloruro de titanio resultan
te, prescindiendo de la etapa de extracción y lavado; y
20 ejemplo comparativo 82, en el que se repitió el método del
ejemplo 58, salvo en que la composición de tricloruro de
titanio usada fué obtenida reduciendo tetracloruro de tita
nio con hidrógeno.



Tabla IV-a

Componente $TiCl_3$
Polipropileno

	Reducción	Etapa de tratamiento de molienda		Etapa de tratamiento de extracción		Compuesto de organoaluminio	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
		Si o no	Clase	Si o no	Disolvente				
Ej. 58	Al	si	Polimetilsiloxano (p.m. aprox. 14000)	3,0 g	si	Tolueno	124	93,5	
Comp. 74	idem	no	-	-	no	-	6,0		
Comp. 75	idem	si	-	-	no	-	71,0	88,9	
Comp. 76	idem	si	Polimetilsiloxano	3,0 g	no	-	92,0	88,9	
Comp. 77	idem	no	-	-	si	Tolueno	13,2	96,2	
Comp. 78	idem	si	-	-	si	idem (extracción antes de moler)			
Comp. 79	idem	si	-	-	si	idem (extracción antes y después de moler)			
Comp. 80	Al+polimetilsiloxano	no	-	-	si	Tolueno	81,5	91,0	
Comp. 81	idem	si	Polimetilsiloxano	3,0 g	no	-	8,3	96,0	
Comp. 82	Hidrógeno	si	idem	3,0 g	si	Tolueno	72,1	86,3	
							68	82,0	

384865



Ejemplos 59 a 68, y ejemplos comparativos 83 a 90

Se repitió el método del ejemplo 58, bajo condiciones variables, según se indica a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla IV-b.

5

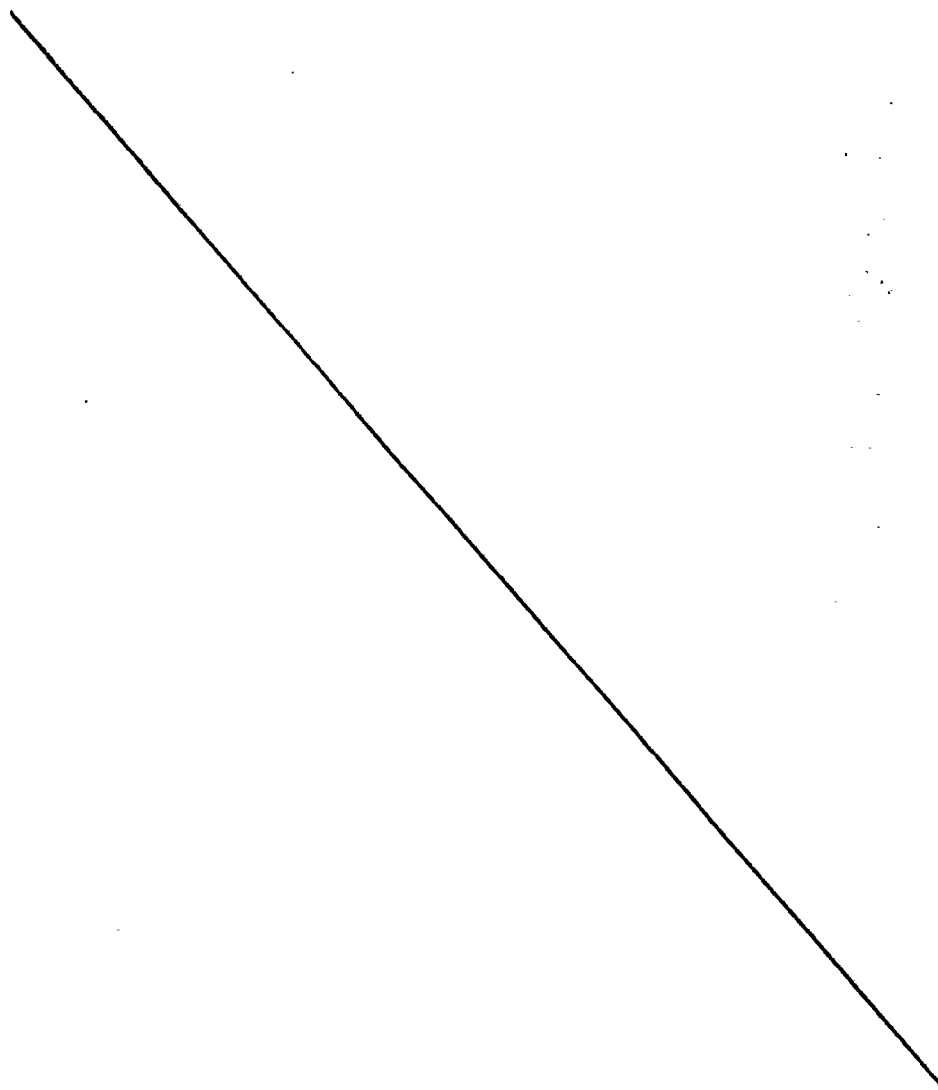




Tabla IV-b

Componente TiCl₃

	Componente auxiliar		Cantidad	Disolvente de extracción	Rendimiento total (g)	IT (%)
	Clase					
Ej. 59 ^{FE}	Metilhidropolisiloxano (viscosidad cinemática 200 cs)		3,0 g	Tolueno	73,5	94,0
Comp. 83 ^{FE}	idem		"	-	57,0	90,4
Ej. 60	Hexametildisiloxano		3,0 g	n-heptano	43,0	93,5
Ej. 61	idem		"	Tolueno	49,0	95,1
Ej. 62	idem		"	Clorobenceno	49,3	95,0
Comp. 84	idem		"	-	38,5	88,6
Ej. 63	1,3-diclorotetrametildisiloxano		3,0 g	Tolueno	47,1	93,6
Comp. 85	idem		"	-	38,0	89,9
Ej. 64	3-hidroheptametiltrisiloxano		3,0 g	Tolueno	52	94,3
Comp. 86	idem		"	-	44	89,0
Ej. 65 ^{FE}	polimetilsiloxano (p.m. 14.000)		3,0 g	Tolueno	151	87,1
Comp. 87 ^{FE}	idem		"	-	120	83,5
Ej. 66 ^{FE}	idem		"	Tolueno	63,3	85,1
Comp. 88 ^{FE}	idem		"	-	51,6	82,1

Ej. 67	idem	"	Tolueno	18	90,3
Comp. 89	idem	"	-	13	86,8
Ej. 68	idem	"	Tolueno	53	83,5
Comp. 90	idem	"	-	38	81,2

* El experimento se efectuó como en el ejemplo 29.

La polimerización se efectuó como en el ejemplo 31, salvo en que se usaron 490 g de propileno licuado.

La polimerización se efectuó como en el ejemplo 30.

La polimerización de 4-metil-1-penteno se efectuó como en el ejemplo 32.

La copolimerización de etileno y propileno se efectuó como en el ejemplo 33.

384865

13



3

384865



Ejemplo 69, y ejemplos comparativos 91 a 99

Se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que se usó disulfuro de carbono como componente auxiliar.

- 5 Esta tabla muestra también los resultados obtenidos en el ejemplo comparativo 91, en el que se polimerizó propileno de la misma manera que en el ejemplo 69, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio sin pulverizar; ejemplo comparativo 92, en el que se polimerizó
- 10 propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 69, salvo en que la composición de tricloruro de titanio pulverizada fué usada en ausencia del componente auxiliar; ejemplo comparativo 93, en el que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 69, salvo en que se prescindió del tratamiento de extracción y lavado de la composición de tricloruro de titanio; ejemplo comparativo 94,
- 15 en el que se repitió el método del ejemplo 69, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 92 fué sometida a extracción y lavada de la misma manera que en el ejemplo 69, y se usó la composición de tricloruro de titanio resultante; ejemplo comparativo 95,
- 20 en el que se repitió el método del ejemplo 69, salvo en que una composición de tricloruro de titanio fué sometida primero a extracción y lavada con un disolvente, y luego fué pulverizada en ausencia del componente auxiliar; ejemplo compa
- 25

384865



rativo 96, en el que se repitió el método del ejemplo 69, salvo en que se usó una composición de tricloruro de titanio obtenida sometiendo además a extracción y lavando, con un disolvente, la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 95; ejemplo comparativo 97, en el que se repitió el método del ejemplo 69, salvo en que se usó una composición de tricloruro de titanio obtenida reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio metal, en presencia de un componente auxiliar (componente orgánico que contiene oxígeno), y, sin pulverizar, extrayendo y lavando con un disolvente de la misma manera expuesta en el ejemplo 69; ejemplo comparativo 98, en el que se repitió el método del ejemplo 69, salvo en que se usó un tricloruro de titanio obtenido reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio metal, en presencia de un componente auxiliar (compuesto orgánico que contiene oxígeno), y pulverizando el tricloruro de titanio resultante prescindiendo de la etapa de extracción y lavado; y el ejemplo comparativo 99, en el que se repitió el método del ejemplo 69, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada fué obtenida por reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno.

Tabla V-a

Componente TiCl₃

Polipropileno

	Reducción	Etapa de tratamiento de molienda		Cantidad	Etapa de tratamiento de extracción		Compuesto de organo-aluminio	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
		Componente auxiliar			Si	no				
		Si	no		Si	no				
Ej. 69	Al	si	Disulfuro de carbono	1,7l g	si	Tolueno	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	91,2	95,5	0,393
Comp. 91	idem	no	-		no	-	idem	6,0	-	-
Comp. 92	idem	si	-		no	-	idem	71,0	88,8	0,304
Comp. 93	idem	si	Disulfuro de carbono	1,7l g	no	-	idem	70,0	91,7	0,354
Comp. 94	idem	no	-		si	-	idem	13,2	96,2	
Comp. 95	idem	si	-		si	idem (extracción antes de moler)	idem	71,0	88,3	
Comp. 96	idem	si	-		si	idem (extracción antes y después de moler)	idem	81,5	91,0	
Comp. 97	Al-disulfuro de carbono	no	-		si	idem	idem	12,1	93,3	
Comp. 98	idem	si	Disulfuro de carbono	1,7l g	no	-	idem	80,4	91,1	
Comp. 99	Hidrógeno	si	idem	"	si	Tolueno	idem	36	88,4	0,290

384865

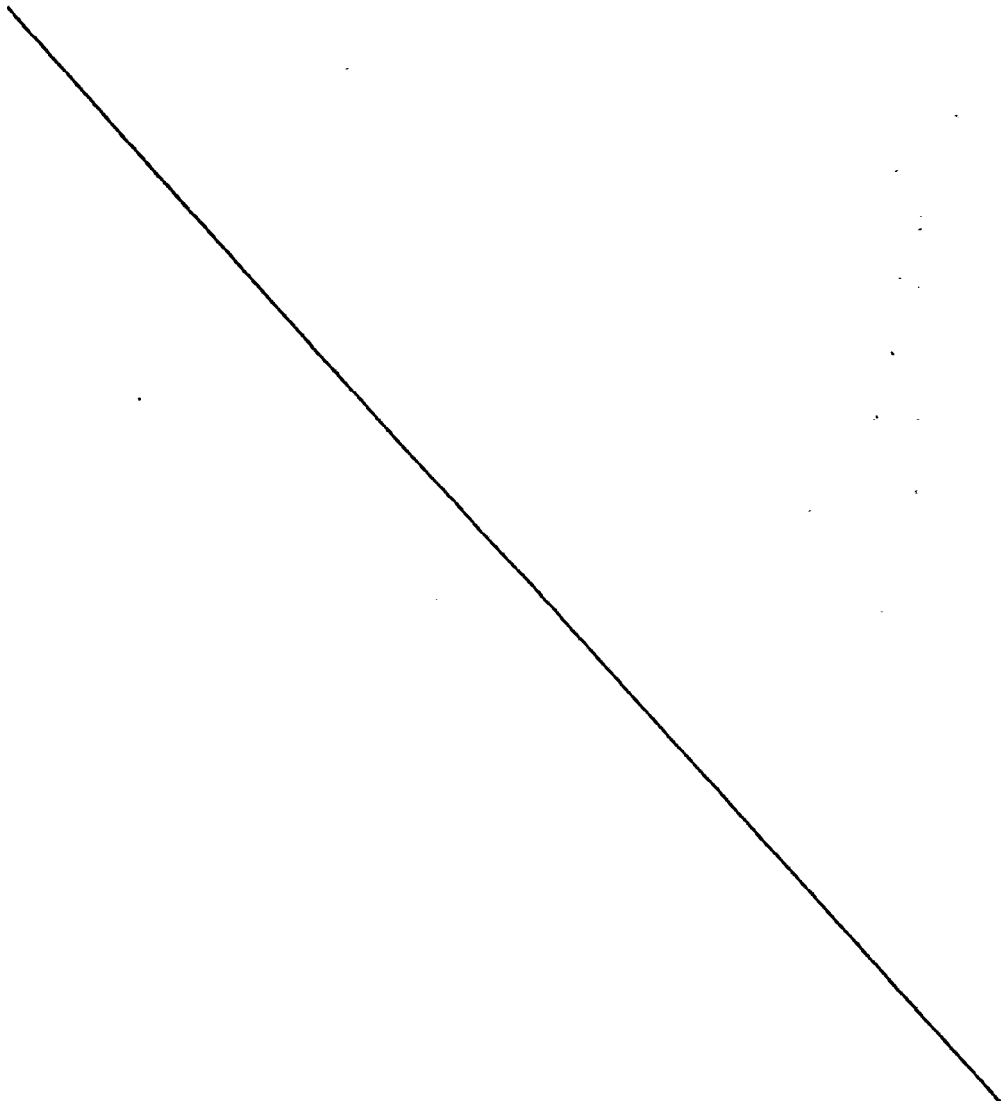
13



Ejemplos 70 a 77, y ejemplos comparativos 100 a 105

Se repitió el método del ejemplo 69, bajo condiciones variables según se indica a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla V-b.

5



384865



Tabla V-b

	Componente $TiCl_3$		Polipropileno			
	Componente auxiliar		Disolvente de extracción	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
	Clase	Cantidad				
Ej. 70	Disulfuro de carbono	1,71 g	Tolueno	86,2	95,0	0,358
Ej. 71	idem	"	n-heptano	84,0	94,3	0,379
Ej. 72	idem	"	Clorobenceno	94,0	95,6	0,388
Comp. 100	idem	"	-	69,2	91,8	0,356
Ej. 73*	idem	"	Clorobenceno	102	96,6	0,399
Comp. 101*	idem	"	-	78,5	92,6	0,357
Ej. 74*	idem	"	n-heptano	185	94,4	0,395
Comp. 102**	idem	"	-	138	90,5	0,350
Ej. 75	idem	"	Clorobenceno	64,2	88,3	0,359
Comp. 103***	idem	"	-	48,9	85,3	0,330
Ej. 76****	idem	"	Clorobenceno	28,0	92,1	0,340
Comp. 104*****	idem	"	-	22	89,0	0,300
Ej. 77*****	idem	"	Tolueno	46	85	0,365
Comp. 105	idem	"	-	35	82	0,340

Los asteriscos de la tabla anterior significan lo mismo que los de la Tabla IV-b.

384865



Ejemplo 78, y ejemplos comparativos 106 a 114

5 Se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que se usó fenilisocianato como componente auxiliar. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla VI-a.

10 Esta tabla muestra también los resultados obtenidos en el ejemplo comparativo 106, en el que se polimerizó propileno de la misma manera que en el ejemplo 78, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio sin pulverizar; ejemplo comparativo 107, en el que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 78, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio pulverizada en ausencia del componente auxiliar; ejemplo comparativo 108, en el que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 78, salvo en que se prescindió del tratamiento de extracción y lavado de la composición de tricloruro de titanio; ejemplo comparativo 109, en el que se repitió el método del ejemplo 78, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 107 fué sometida a extracción y lavado de la misma manera que en el ejemplo 78, y se usó la composición de tricloruro de titanio resultante; ejemplo comparativo 110, en el que se repitió el método del ejemplo 78, salvo en que una composición de tricloruro de titanio fué sometida primero a extracción y lavada con un disolvente, y luego fué pul



verizada en ausencia del componente auxiliar; ejemplo compa
rativo 111, en el que se repitió el método del ejemplo 78,
salvo en que se usó una composición de tricloruro de tita-
nio obtenida sometiendo además a extracción y lavado con un
5 disolvente la composición de tricloruro de titanio usada en
el ejemplo comparativo 110; ejemplo comparativo 112, en el
que se repitió el método del ejemplo 78, salvo en que se usó
una composición de tricloruro de titanio obtenida por reduc-
ción de tetracloruro de titanio con aluminio metal, en pre-
10 sencia de un componente auxiliar (componente orgánico que
contiene oxígeno), y, sin pulverizar, extrayendo y lavando
con un disolvente de la misma manera expuesta en el ejemplo
78; ejemplo comparativo 113, en el que se repitió el método
del ejemplo 78, salvo en que se usó un tricloruro de titanio
15 obtenido por reducción de tetracloruro de titanio con alumi-
nio metal, en presencia de un componente auxiliar (compues-
to orgánico que contiene oxígeno), y pulverizando el triclo-
ruro de titanio resultante, prescindiendo de la etapa de
extracción y lavado; y ejemplo comparativo 114, en el que
20 se repitió el método del ejemplo 78, salvo en que la compo-
sición de tricloruro de titanio usada fué obtenida reducién-
do tetracloruro de titanio con hidrógeno.

384865

13



Tabla VI-a

	Componente $TiCl_3$										Polipropileno		
	Etapa de tratamiento					Etapa de tratamiento de extracción					Compuesto de organoaluminio	Rendimiento total (g)	DA (g/cc)
	Componente auxiliar		Cantidad	Disolvente		Si o no	Clase	Si o no	Si o no	Si o no			
	Si o no	Clase		Si o no	Disolvente								
Ej. 78	Al	si	Fenilisocianato	0,89 g	si	Tolueno	si	(C_2H_5) ₂ AlCl	84,7	95,4			
Comp. 106	idem	no	-		no	-	no	idem	6,0	-			
Comp. 107	idem	si	-		no	-	no	idem	71,0	88,8			
Comp. 108	idem	si	Fenilisocianato	0,89 g	no	-	no	idem	44,8	91,1			
Comp. 109	idem	no	-		si	Tolueno	si	idem	13,2	96,2			
Comp. 110	idem	si	-		si	idem (extracción antes de molar)	si	idem	44,0	90,8			
Comp. 111	idem	si	-		si	idem (extracción antes y después de molar)	si	idem	81,5	91,0			
Comp. 112	Al+fenil-isocianato	no	-		si	idem	si	idem	6,0	94,0			
Comp. 113	idem	si	Fenilisocianato	0,89 g	no	-	no	idem	21,3	90,1			
Comp. 114	Hidrógeno	si	idem	0,89 g	si	Tolueno	si	idem	10,2	84,0			

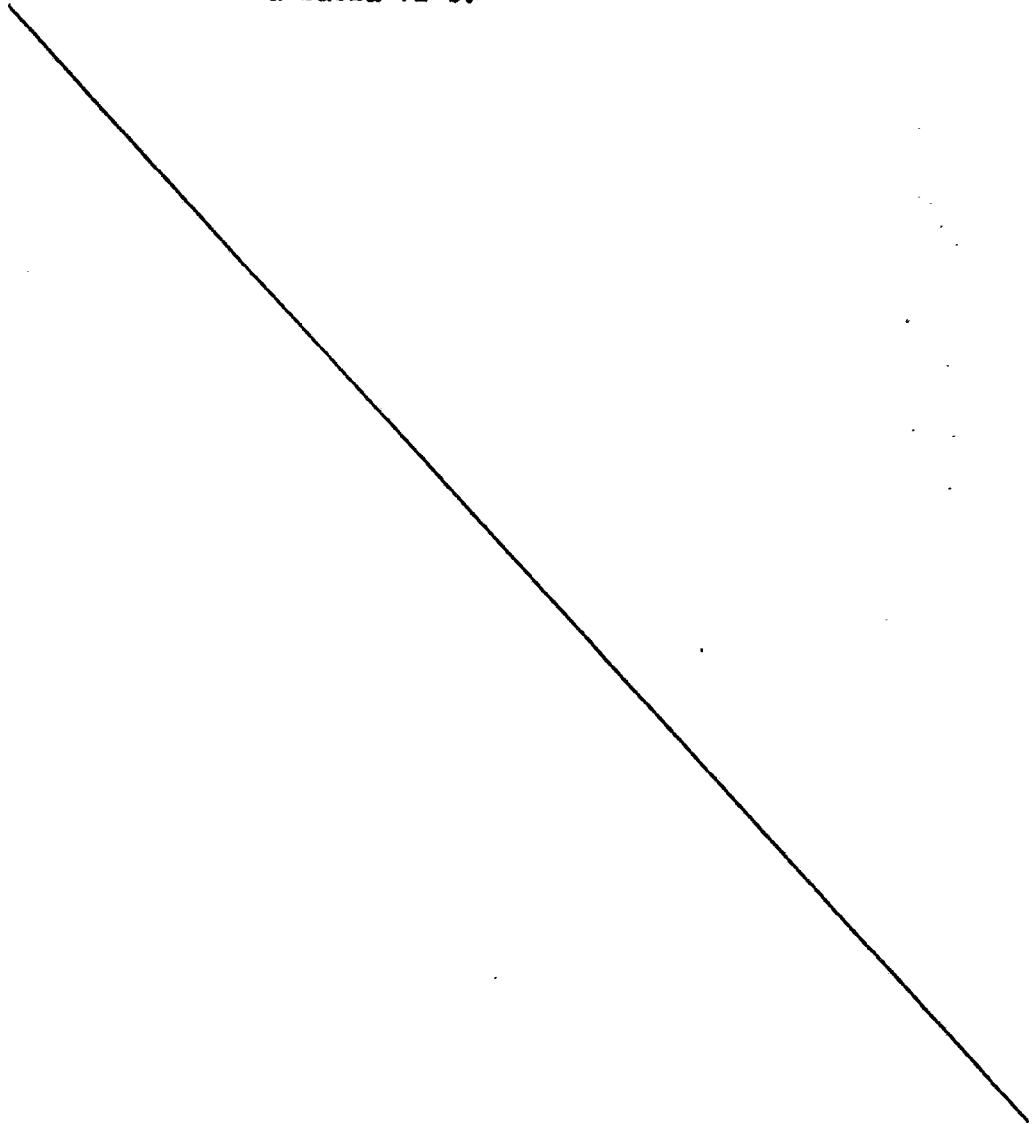
384865



Ejemplos 79 a 92, y ejemplos comparativos 115 a 125

Se repitió el método del ejemplo 78, bajo condiciones variables indicadas a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla VI-b.

5



384865

13



Tabla VI-b

	Componente $TiCl_3$		Polipropileno			
	Componente auxiliar		Disolvente de extracción	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
	Clase	Cantidad				
Ej. 79	Benzonitrilo	0,77 g	Tolueno	96,4	94,3	0,377
Ej. 80	idem	"	Clorobenceno	100,4	94,8	
Comp. 115	idem	"	-	41,2	88,5	
Ej. 81*	Azobenceno	1,37 g	Tolueno	140,1	95,2	
Comp. 116*	idem	"	-	48,0	88,9	
Ej. 82***	Fenilisocianato	0,89 g	Tolueno	340	95,2	
Comp. 117***	idem	"	-	182	90,4	
Ej. 83***	idem	"	Tolueno	56,5	88,7	
Comp. 118***	idem	"	-	26,2	84,6	
Ej. 84***	idem	"	Tolueno	29,0	92,3	
Comp. 119***	idem	"	-	14,3	88,7	
Ej. 85***	idem	"	Tolueno	49	86,1	
Comp. 120***	idem	"	-	24	82,3	
Ej. 86	tri-n-butilamina	1,2 g	Clorobenceno	135,1	95,5	
Comp. 121	idem	"	-	60	88,7	
Comp. 122	Dimetilacetamida	1,3 g	Clorobenceno	67,2	86,3	
Ej. 87	Piridina	0,6 g	Tolueno	140,3	95,1	
Ej. 88	idem	"	Clorobenceno	124,2	94,5	
Ej. 89	idem	"	Disulfuro de carbono	117,0	94,8	
Ej. 90	idem	"	Tricloroetileno	113,3	95,8	
Comp. 123	idem	"	-	64,3	88,5	

384865



Ej. 91	n-butilamina	0,6 g	Clorobenceno	108,8	94,6
Comp. 124	idem	"	-	62,1	87,8
Ej. 92	Fenilisocianato	1,0 g	Tolueno	113,1	96,2
Comp. 125	idem	"	-	44,2	96,7

Los asteriscos de la tabla anterior significan lo mismo que los de la Tabla IV-b.

384865

13



Ejemplo 93, y ejemplos comparativos 126 a 134

5 Se repitió el método del ejemplo 1, salvo en que se usó fosfito de trifenilo como componente auxiliar. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla VII-a.

10 Esta tabla muestra también los resultados obtenidos en el ejemplo comparativo 126, en el que se polimerizó propileno de la misma manera que en el ejemplo 93, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio sin pulverizar; ejemplo comparativo 127, en el que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 93, salvo en que la composición de tricloruro de titanio pulverizada fué usada en ausencia del componente auxiliar; ejemplo comparativo 128, en el que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en el ejemplo 93, salvo en que se prescindió del tratamiento de extracción y lavado de la composición de tricloruro de titanio; ejemplo comparativo 129, en el que se repitió el método del ejemplo 93, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 127 fué sometida a extracción y lavada de la misma manera que en el ejemplo 93, y se usó la composición resultante de tricloruro de titanio; ejemplo comparativo 130, en el que se repitió el método del ejemplo 93, salvo en que una composición de tricloruro de titanio fué sometida primero a extracción y lava

384865

13



da con un disolvente, y luego fué pulverizada en ausencia de componente auxiliar; ejemplo comparativo 131, en el que se repitió el método del ejemplo 93, salvo en que se usó una composición de tricloruro de titanio obtenida sometien
5 do además a extracción y lavado con un disolvente la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 130; ejemplo comparativo 132, en el que se repitió el método del ejemplo 93, salvo en que se usó una composición de tricloruro de titanio obtenida reduciendo tetra-
10 cloruro de titanio con aluminio metal, en presencia de un componente auxiliar (componente orgánico que contiene oxígeno), y, sin pulverizar, extrayendo y lavando con un disolvente de la misma manera expuesta en el ejemplo 93; ejemplo comparativo 133, en el que se repitió el método del ejemplo
15 93, salvo en que se usó un tricloruro de titanio obtenido reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio metal, en presencia de un componente auxiliar (compuesto orgánico que contiene oxígeno), y pulverizando el tricloruro de titanio resultante, prescindiendo de la etapa de extracción y
20 lavado; y ejemplo comparativo 134, en el que se repitió el método del ejemplo 93, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada fué obtenida reduciendo tetracloruro de titanio con hidrógeno.

384865



Tabla VII-a

		Componente $TiCl_3$			Polipropileno		
Ej. 93	Reducción	Etapas de tratamiento de molienda		Etapas de tratamiento de extracción	Compuesto de organo-aluminio	Rendimiento total (g)	IT (%)
		Componente auxiliar	Cantidad				
Comp. 126	idem	Si	Clase	Si	Disolvente	idem	-
Comp. 127	idem	no	-	no	-	71,0	88,8
Comp. 128	idem	si	Fosfito de trifenilo	no	-	45,2	91,6
Comp. 129	idem	no	-	si	Tolueno	13,2	96,2
Comp. 130	idem	si	-	si	idem (extracción antes de moler)	71,0	88,3
Comp. 131	idem	si	-	si	idem (extracción antes y después de moler)	81,5	91,4
Comp. 132	Al+fosfito de trifenilo	no	-	si	idem	12,5	95,3
Comp. 133	idem	si	Fosfito de trifenilo	no	-	52,3	89,0
Comp. 134	Hidrógeno	si	idem	si	Tolueno	30,8	85,2

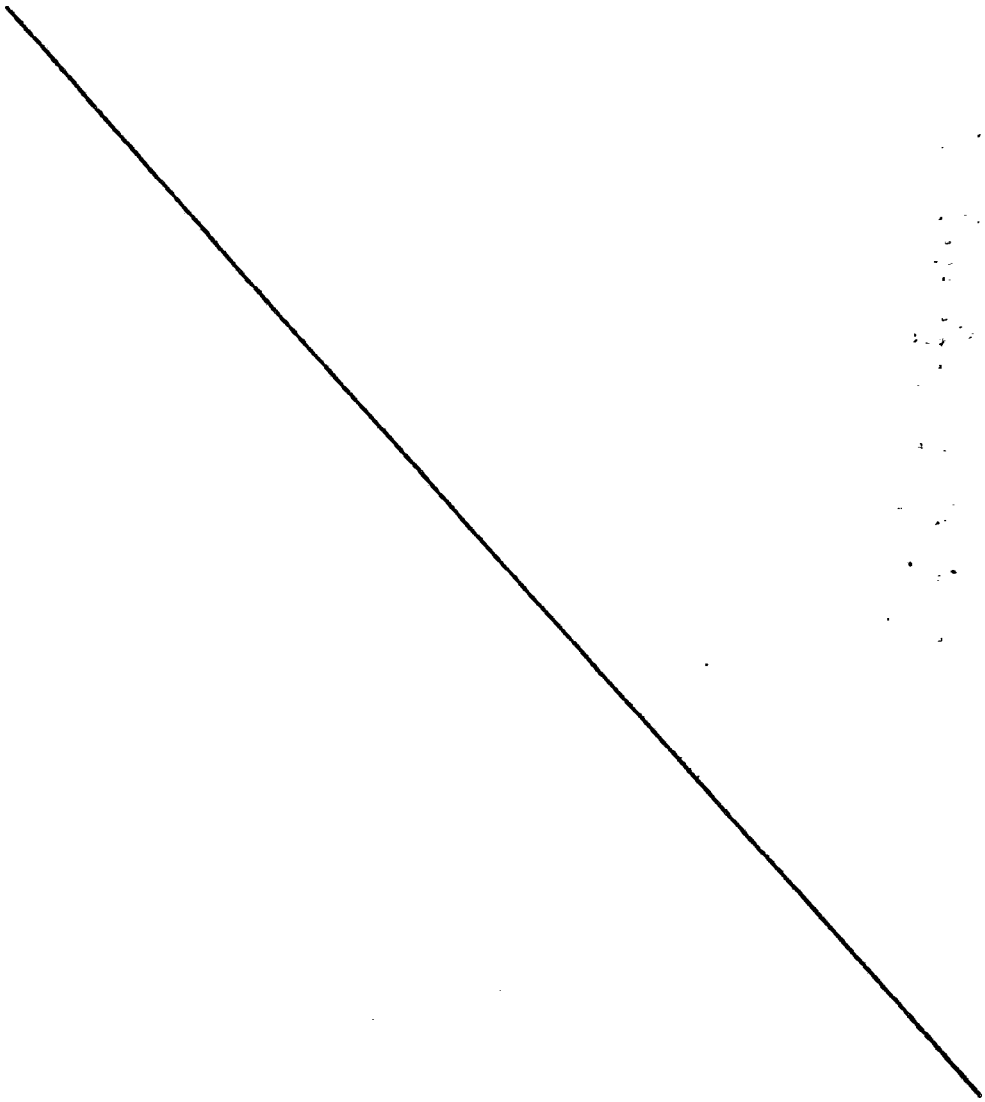
384865 13



Ejemplos 94 a 105, y ejemplos comparativos 135 a 144

Se repitió el método del ejemplo 93, bajo condiciones variables indicadas a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla VII-b.

5



384865¹³ A

Tabla VII-b

	Componente $TiCl_3$		Polipropileno		
	Componente auxiliar	Canti- dad	Disolvente de extracción	Rendi- mien- to total (g)	IT (%)
Clase					
Ej. 94	Fosfito de trifenilo	4,6 g	Tolueno	90,2	95,0
Comp. 135	Fosfato de trifenilo	"	idem	68,1	80,1
Ej. 95	Fosfito de trifenilo	4,6 g	Clorobenceno	92,4	95,3
Ej. 96	Fosfito de trimetilo	1,5 g	idem	84,8	95,2
Comp. 136	idem	"	-	51,2	90,4
Ej. 97	Fosfito de trietilo	2,4 g	Clorobenceno	84,2	94,9
Comp. 137	idem	"	-	46,2	90,8
Ej. 98	Fosfito de tributilo	3,0 g	Tolueno	83,1	95,1
Comp. 138	idem	"	-	41,5	91,0
Ej. 99	Fosfito de trixililo	5,2 g	Tolueno	88,0	95,3
Comp. 139	idem	"	-	45,2	90,3
Ej. 100*	Fosfito de trifenilo	4,6 g	Tolueno	101,1	95,7
Comp. 140*	idem	"	-	52,4	92,2
Ej. 101*	idem	4,6 g	Tolueno	352	94,3
Comp. 141**	idem	"	-	176	90,5
Ej. 102***	idem	"	Tolueno	50,4	88,0
Comp. 142****	idem	"	-	26,2	85,2
Ej. 103*****	idem	"	Tolueno	28	92,0
Comp. 143*****	idem	"	-	16	89,3
Ej. 104*****	idem	"	Tolueno	48	85,5
Comp. 144*****	idem	"	-	25	82,6
Ej. 105	Trifenilfosfina	2,4 g	Tricloroeti- leno	82,5	96,3

Los asteriscos de la tabla anterior significan lo mismo que los de la Tabla IV-b.

384865

13



Ejemplo 106, y ejemplos comparativos 145 a 153

5 Se trataron en un molino de bolas, de la misma ma
nera que en el ejemplo 1, 30 g de una composición de tricloro
ruro de titanio, de color púrpura rojizo claro, obtenida en
el ejemplo 1, y cada uno de los componentes auxiliares indi
cados en la Tabla VIII-a. 15 g del producto pulverizado ob
tenido fueron sometidos a extracción y lavados con tricloro
10 etileno o disulfuro de carbono, como se muestra en la Tabla
VIII, durante 24 horas, a reflujo, usando un extractor
Soxhlet provisto de filtro de vidrio, en atmósfera de nitró
geno, de la misma manera expuesta en el ejemplo 1. Se poli
merizaron olefinas usando la composición de tricloruro de
titanio obtenida, y se prepararon poliolefinas sólidas. Los
15 resultados se muestran en la Tabla VIII-a.

Esta tabla, y la tabla VIII-b, muestran también
los resultados obtenidos en el ejemplo comparativo 145, en
el que la polimerización de olefina se efectuó de la misma
manera expuesta en el ejemplo 106, salvo en que no se efec
20 tuó la extracción y lavado de la composición de tricloruro
de titanio; ejemplos comparativos 146 y 147, que muestran
que, tras pulverizar, la composición de tricloruro de tita
nio debe ser sometida a extracción y lavada; ejemplos compa
rativos 154 a 159 y 163 a 168, que muestran que solo se pue
25 de usar el tricloroetileno como agente de extracción y la-

384865



1973

vado, de entre los hidrocarburos halogenados; ejemplo compa
rativo 148, que muestra que una composición de tricloruro
de titanio de que se dispone en el comercio ($TiCl_3$ AA, Stauffer
Chemical Company) resulta ser inadecuada; ejemplos compara
5 tivos 149 y 160, en los que se polimerizó propileno de la
misma manera expuesta en el ejemplo 106, salvo en que se
usó tricloruro de titanio obtenido por reducción de tetra-
cloruro de titanio con hidrógeno; y ejemplos comparativos
160 y 161, que muestran que los efectos deseados no pueden
10 ser obtenidos si durante la pulverización está presente una
cantidad grande del agente de extracción.

Tabla VIII-a

Componente $TiCl_3$

	Reducción	Etapa de tratamiento de molienda		Etapa de tratamiento de extracción		Compuesto de organo-aluminio	Rendimiento total (g)	PT (%)
		Componente auxiliar		Disolvente				
		Si o no	Clase	Si o no	Disolvente			
Ej. 106	Al	si	Acetato de butilo	1,8 g	si	Tricloroetileno	115,5	95,2
Comp. 145	idem	no	-	-	no	-	6,0	
Comp. 146	idem	si	-	-	no	-	71,0	88,8
Comp. 147	idem	si	Acetato de butilo	1,8 g	no	-	59,2	90,6
Comp. 148	idem	no	-	-	si	Tricloroetileno	11,3	95,6
Comp. 149	idem	si	-	-	si	idem (extracción antes de moler)	69,3	89,9
Comp. 150	idem	si	-	-	si	idem (extracción antes y después de moler)	74,5	91,2
Comp. 151	Al+acetato de butilo	no	-	-	si	idem	5,0	94,0
Comp. 152	idem	si	Acetato de butilo	1,8 g	no	-	32,1	89,2
Comp. 153	Hidrógeno	si	idem	1,8 g	si	Tricloroetileno	40	89,3

384865



384865

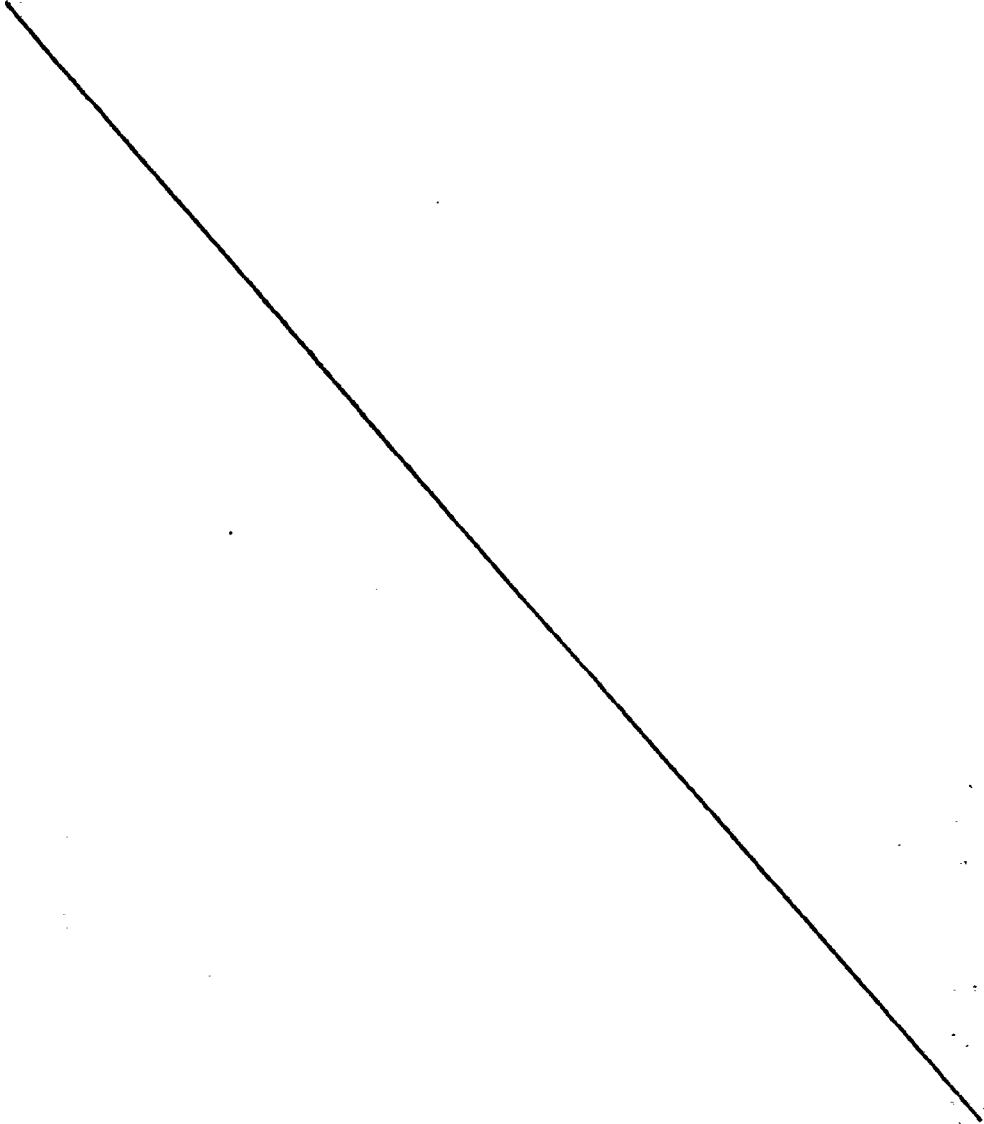
13



Ejemplos 107 a 137, y ejemplos comparativos 154 a 168

Se repite el método del ejemplo 105, bajo condiciones variables indicadas a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla VIII-b.

5





	Componente TiCl ₃		Polipropileno		
	Componente auxiliar		Disolvente de extracción	Rendimiento total (g)	IT (%)
	Clase	Cantidad			
Ej. 107	Acetato de butilo	1,8 g	Tricloroetileno	105	94,3
Ej. 108 ²	Anisol	2,3 ml	idem	120	95,3
Ej. 109	idem	"	Disulfuro de carbono	115	94,8
Comp. 154	idem	"	Bromuro de n-butilo	55	83,8
Comp. 155	idem	"	Bromuro de etilo	77	83,3
Comp. 156	idem	"	Tetracloroetano	0	-
Comp. 157	idem	"	Tetrafluoroetano	60	90,3
Comp. 158	idem	"	Cloroformo	3	-
Comp. 159	idem	"	Tetracloruro de carbono	0	-
Ej. 110	n-heptano	2,2 g	Tricloroetileno	80	96,2
Ej. 111	Clorobenceno	2,9 g	idem	82	96,8
Ej. 112	Tricloroetileno	2,1 g	Disulfuro de carbono	85	96,6
Ej. 113	Etanol	0,4 g	Tricloroetileno	106	94,3
Ej. 114	Acetofenona	1,8 g	Disulfuro de carbono	93	94,5
Ej. 115	Cloruro de benzilo	1,1 g	Tricloroetileno	89	95,4
Ej. 116	Disulfuro de carbono	1,7 g	idem	85	96,0
Ej. 117	idem	1,7 g	Disulfuro de carbono	91	96,3
Ej. 118 ²	o-bromoanisol	4,0 g	Tricloroetileno	125	95,4
Ej. 119 ²	idem	"	idem	140	90,0
Ej. 120 ²	idem	"	idem	62,8	86,4

384865

13



1973

Ej. 121	idem	"	idem	19	91,8
Ej. 122	idem	"	idem	55	94,8
Comp. 160	Tricloroetileno	100 cc	-	25	80,9
Comp. 161	Disulfuro de carbono	100 cc	-	23	90,1
Ej. 123	Polimetilsiloxano (p.m. 14.000)	3,0 g	Tricloroetileno	126,5	95,5
Comp. 162	idem	"	-	92,0	88,9
Ej. 124	idem	"	Tricloroetileno	114	94,7
Ej. 125	Octametiltetrasiloxa no	3,0 g	idem	132,5	95,6
Ej. 126	idem	"	Disulfuro de car- bono	129,8	96,0
Comp. 163	idem	"	Bromuro de n-butilo	49	84,8
Comp. 164	Octametiltetrasiloxa no	3,0 g	Bromuro de etilo	71	80,3
Comp. 165	idem	"	Dicloroetano	0	-
Comp. 166	idem	"	Tetracloroetano	58	90,8
Comp. 167	idem	"	Cloroformo	4	-
Comp. 168	idem	"	Tetracloruro de carbono	0	-
Ej. 127	Hexametildisiloxano	3,0 g	Tricloroetileno	121,2	95,3
Ej. 128	1,3-diclorotetrametil siloxano	"	Disulfuro de car- bono	109,4	95,3
Ej. 129	Trimetiletoxisilano	"	idem	103,4	94,7
Ej. 130	3-hidroheptametiltri siloxano	"	Tricloroetileno	124,9	95,1
Ej. 131	Difenildiclorosilano	"	Disulfuro de car bono	99,3	95,6
Ej. 132	Hexafenildisilano	3,0 g	Tricloroetileno	94,8	95,9



Ej. 133	Viniltriclorosilano	2,3 g	Disulfuro de car bono	94,4	96,0
Ej. 134*	Metilhidropolisiloxa no (viscosidad cine- mática 200 cs)	3,0 g	idem	138	95,7
Ej. 135**	idem	"	idem	150	90,0
Ej. 136	idem	"	idem	63,4	86,4
Ej. 137	idem	"	idem	18	92,1
Ej. 138	idem	"	idem	54	84,9

Los asteriscos de la tabla anterior significan lo mismo que los de la Tabla IV-b.



Ejemplos 139 a 172, y ejemplos comparativos 169 a 181

En un recipiente cilíndrico de acero inoxidable, de 800 ml, se cargaron 120 g de una composición de tricloruro de titanio no pulverizada, obtenida de la misma manera expuesta en el ejemplo 1, o una mezcla de la composición de tricloruro de titanio y diversos componentes auxiliares, y el material fué pulverizado durante 24 horas, sin calentamiento ni enfriamiento particulares, mediante un molino vibratorio, en presencia de 850 bolas de acero inoxidable, cada una de las cuales tenía un diámetro de 10 mm. La composición pulverizada obtenida (30,0 g) fué sometida a extracción y lavada con diversos disolventes mixtos, con agitación. La composición de tricloruro de titanio fué recuperada por filtración a partir del disolvente mixto, y fué lavada tres veces con tolueno puro, para eliminar el disolvente mixto restante, seguido por secado bajo vacío para formar una composición de tricloruro de titanio modificada. El tratamiento de extracción y lavado se efectuó durante 2 horas en los ejemplos 140 a 152, 156 y 164 a 172; durante 24 horas en el ejemplo 153, y durante 4 horas en los ejemplos 157 a 163. La temperatura de extracción y lavado fué 70°C en los ejemplos 140 a 150, 50°C en el ejemplo 151, 25°C en el ejemplo 153, 60°C en los ejemplos 159 y 162, y 70°C en los ejemplos 157, 160 y 164 a 172.

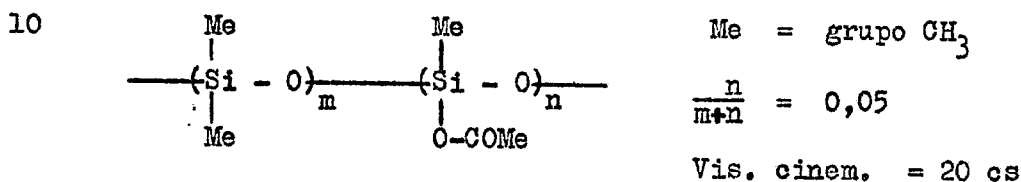
13 ABR 1954



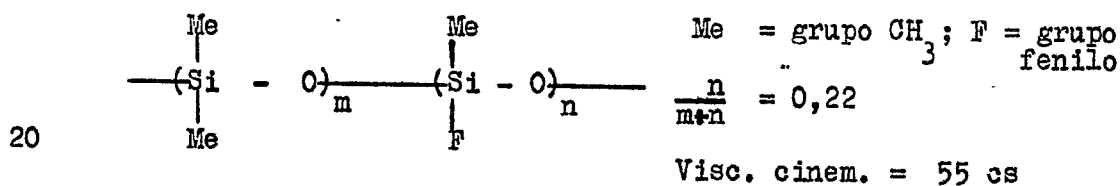
La polimerización de propileno se efectuó usando la composición de tricloruro de titanio modificada, de la misma manera expuesta en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla IX-a(1).

5 Se debe indicar lo siguiente respecto a la Tabla IX-b(1).

El aceite de silicona (1) del ejemplo 146 tiene las siguientes unidades estructurales:



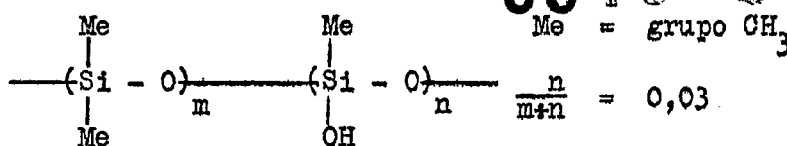
15 El aceite de silicona (2) del ejemplo 147 tiene las siguientes unidades estructurales:



Las unidades estructurales del aceite de silicona (3) usado en el ejemplo 148 son como sigue:

25

384865 13 A



Me = grupo CH₃
Visc. cinem. = 32 cs

- 5 * La polimerización de propileno se efectuó de la misma manera expuesta en el ejemplo 31.
- ** La polimerización de propileno se efectuó de la misma manera expuesta en el ejemplo 30.
- *** La polimerización de 4-metil-1-penteno se efectuó de
- 10 la misma manera que en el ejemplo 32.
- **** Se usó una composición de tricloruro de titanio obteni
- da por el método siguiente: se añadieron anisol (10,8 ml),
- 6 ml de tolueno y 0,1 moles de aluminio en polvo finamente
- dividido a 1 mol de tetracloruro de titanio, y se hicieron
- 15 reaccionar durante 12 horas, por calentamiento. El produc-
- to fué filtrado y recuperado, seguido por lavado con tolu
- eno, tres veces, y secado bajo vacío.

Ejemplos 173 a 196, y ejemplos comparativos 170 a 193

20

Una composición de tricloruro de titanio sin pulverizar (120 g) obtenida de la misma manera expuesta en el ejemplo 1, o una mezcla de ella con diversos componentes auxiliares, fué pulverizada durante 24 horas usando el mismo aparato, sin calentamiento ni enfriamiento particulares,

25



de la misma manera que se muestra en el ejemplo 139. De la misma manera expuesta en el ejemplo 139, 30,0 g del producto pulverizado obtenido fueron sometidos a extracción y lavados con diversos disolventes, y además con tolueno, y se
5 cados para formar una composición de tricloruro de titanio modificada. El tiempo de extracción y lavado fué 4 horas para los ejemplos 173, 186, 187 y 189-196, 48 horas para los ejemplos 174 a 178, y 2 horas para los ejemplos 179 a 185. La temperatura de extracción y lavado fué 50°C para el ejemplo 173, temperatura ambiente para los ejemplos 174 a 178,
10 y 60°C para los ejemplos 179 a 185.

La polimerización de propileno se efectuó usando la composición de tricloruro de titanio modificada, de la misma manera expuesta en el ejemplo 1. Los resultados se
15 dan en la Tabla IX-a(2).

Las Tables IX-a(1) y (2) muestran los resultados de los ejemplos comparativos 169 y 182, en los que se efectuó la polimerización de propileno de la misma manera expuesta en los ejemplos 139 y 173, salvo en que se usó una
20 composición de tricloruro de titanio sin pulverizar; ejemplos comparativos 170 y 182, en los que se polimerizó propileno de la misma manera expuesta en los ejemplos 139 y 173, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada había sido pulverizada en ausencia del componente auxiliar;
25 ejemplos comparativos 171 y 183, en los que se polimerizó



propileno de la misma manera expuesta en los ejemplos 139 y 173, salvo en que la composición de tricloruro de titanio fué obtenida de la misma manera expuesta en los ejemplos 139 y 173, prescindiendo del tratamiento de extracción y lavado; ejemplos comparativos 172 y 184, en los que se repitieron los métodos expuestos en los ejemplos 139 y 173, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio obtenida por extracción y lavado de la composición de tricloruro de titanio usada en los ejemplos comparativos 170 y 182, de la misma manera expuesta en los ejemplos 139 y 173; ejemplos comparativos 173 y 185, en los que se repitieron los métodos expuestos en los ejemplos 139 y 173, salvo en que se usó la composición de tricloruro de titanio obtenida por extracción y lavado de la composición de tricloruro de titanio sin pulverizar, con un disolvente mixto, y pulverizándola luego en ausencia de componente auxiliar; ejemplo comparativo 174, en el que se repitió el método del ejemplo 139, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo comparativo 170 fué sometida a extracción y lavada con tolueno solamente; ejemplo comparativo 186, en el que se repitió el método del ejemplo 173, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada en el ejemplo 182 fué sometida a extracción y lavada primero con alfa-picolina, y luego con tolueno; ejemplos comparativos 175 y 187, en los que se repitieron los métodos de



los ejemplos 139 y 173, salvo en que el tetracloruro de titanio fué reducido con aluminio metal, en presencia de componentes auxiliares (tolueno + polimetilsiloxano; tolueno + alfa-picolina), y luego, prescindiendo del tratamiento de pulverización, fué sometido a extracción y lavado con un disolvente, de la misma manera que en los ejemplos 139 y 173; ejemplos comparativos 176 y 188, en los que se repitieron los métodos de los ejemplos 139 y 173, salvo en que, en los ejemplos comparativos 175 y 187 se efectuó el tratamiento de pulverización, pero se prescindió del tratamiento de extracción y lavado; y ejemplos comparativos 177 y 190, en los que se repitieron los métodos de los ejemplos 139 y 173, salvo en que la composición de tricloruro de titanio usada fué obtenida por reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno.

384865



Tabla IX-a(1)

	Reducción	Componente $TiCl_3$			Etapa de tratamiento		Etapa de tratamiento de extracción		Compuesto de organoaluminio	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
		de molienda		de extracción		de extracción						
		Si	Clase	Si	Disolvente	Si	no					
Ej. 139	Al	si	-	-	si	Tolueno (Polimetilsiloxano)	no	si	$(C_2H_5)_2AlCl$	118,3	94,1	0,362
Comp. 169	idem	no	-	-	no	-	no	idem	idem	6,0	93,3	0,369
Comp. 170	idem	si	-	-	si	-	no	idem	idem	63,2	93,2	0,377
Comp. 171	idem	si	Tolueno (Polimetilsiloxano)	1,5 ml	si	Tolueno (Polimetilsiloxano)	no	idem	idem	86,3	89,1	
Comp. 172	idem	no	-	-	no	Tolueno (Polimetilsiloxano)	si	idem	idem	6,7	92,9	0,353
Comp. 173	idem	si	-	-	si	idem (extracción antes de moler)	si	idem	idem	68,9	88,0	
Comp. 174	idem	si	-	-	si	Tolueno	si	idem	idem	71,5	93,5	0,366
Comp. 175	$Al +$ Tolueno (Polimetilsiloxano)	no	-	-	no	Tolueno (Polimetilsiloxano)	si	idem	idem	73,5	87,0	
Comp. 176	idem	si	Tolueno (Polimetilsiloxano)	1,5 ml	si	idem	no	idem	idem	70,5	89,8	
Comp. 177	Hidrógeno	si	idem	idem	si	Tolueno (Polimetilsiloxano)	si	idem	idem	67,4	89,2	0,341



Ejemplos 140 a 172, y ejemplos comparativos 178 a 180

Se repitió el método del ejemplo 139, salvo en que se usaron condiciones distintas. Los resultados se muestran en la Tabla IX-b(1).

5

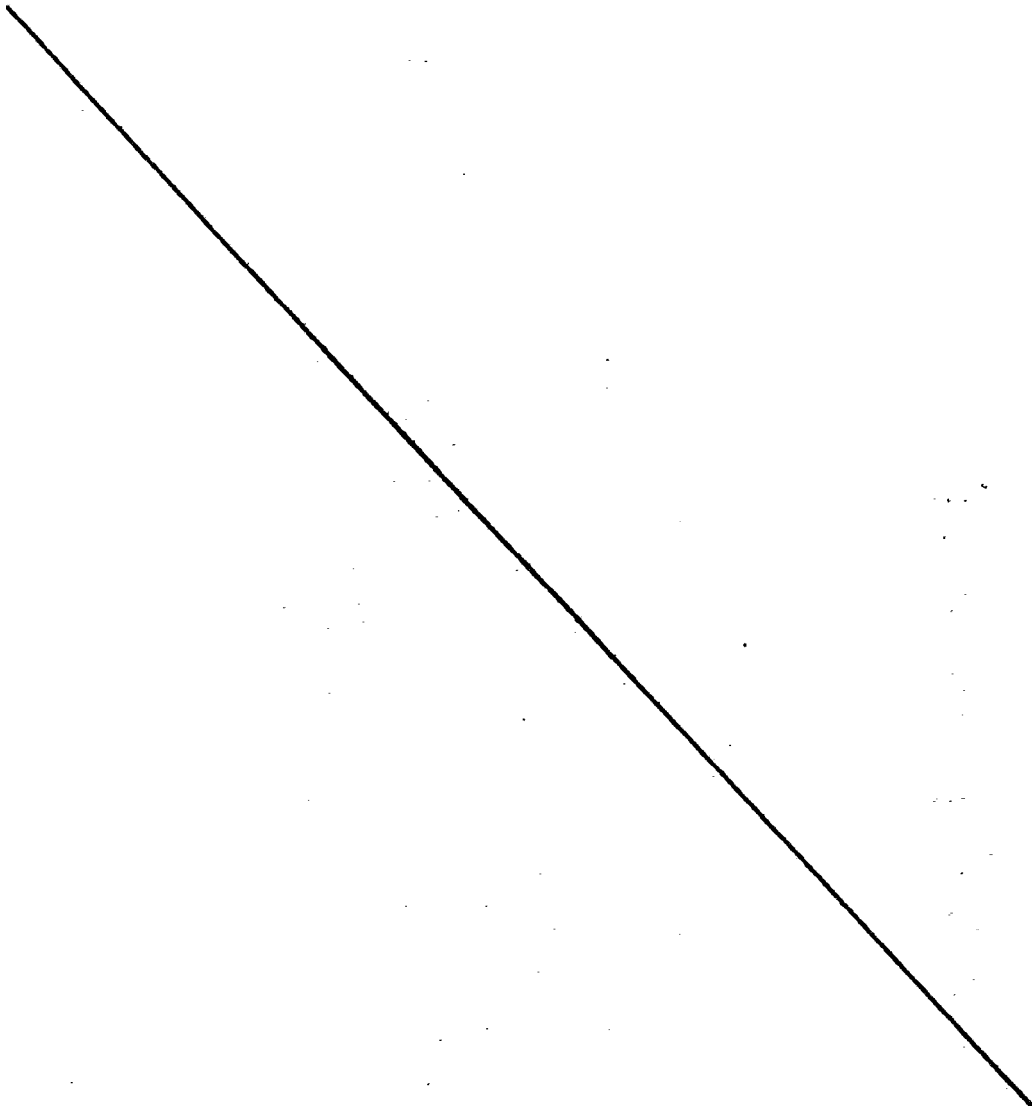


Tabla IX-b(1)

	Componente auxiliar		Disolvente de extracción	Polipropileno			
	Clase	Cantidad		Hendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)	
Ej. 140	-	-	Clorobenceno (Hexametildisiloxano)	300 ml 45,3mm	141,2	93,8	0,369
Ej. 141	-	-	Clorobenceno (Difenildiclorosilano)	300 ml 45,3mm	101,3	95,1	0,344
Ej. 142	-	-	Clorobenceno (Vinilmetildiclorosilano)	300 ml 45,3mm	93,2	94,0	0,344
Ej. 143	-	-	Clorobenceno (Feniltriclorosilano)	300 ml 45,3mm	103,7	94,4	0,399
Ej. 144	-	-	Clorobenceno (Hexametilsilazano)	300 ml 45,3mm	109,5	93,9	0,371
Ej. 145	-	-	Clorobenceno (Octametildiclotetra-siloxano)	300 ml 45,3mm	139,8	93,6	0,353
Comp. 178	-	-	-	-	6,5	93,3	0,369
Comp. 179	-	-	Tolueno (Polimetilsiloxano (viscosidad cinemática ca 20 cs)	500 ml 20 ml	6,7	92,9	0,353
Ej. 146	-	-	Clorobenceno (Aceite de silicona (1))	300 ml 9 ml	125,0	94,3	0,377
Ej. 147	-	-	Clorobenceno (Aceite de silicona (2))	300 ml 9 ml	140,0	93,7	0,379

384865

73



73



Ej. 148	-	-	-	Glorobenceno (Aceite de silicona (3))	300 ml 9 ml	90,2	93,3	0,331
Ej. 149	-	-	-	Tolueno (Trifenilsilano)	100 ml 50 ml	121,5	95,3	0,362
Ej. 150	-	-	-	Tolueno (N-metilhexametilsilazano)	100 ml 50 ml	130,3	94,6	0,366
Ej. 151	-	-	-	Tolueno (Trifenilsilicioisocianato)	100 ml 10 ml	96,1	93,4	0,325
Ej. 152	-	-	-	Tolueno (p-metoxifeniltrimetilsilano)	100 ml 50 ml	145,2	95,1	0,354
Ej. 153	-	-	-	Tolueno (Acetato de trimetilsililo)	100 ml 30 ml	103,3	93,9	0,349
Ej. 154*	-	-	-	Tolueno (Polimetilsiloxano (viscosidad cinemática 20 cs))	500 ml 20 ml	103,3	93,9	0,349
Ej. 155**	-	-	-	idem	"	105,1	86,3	
Comp. 180	-	-	-	-	-	53,5	81,2	
Ej. 156***	-	-	-	Tolueno (Polimetilsiloxano (viscosidad cinemática 20 cs))	500 ml 20 ml	23	92,3	
Ej. 157	-	-	-	Benceno (Dimetilpolisiloxano)	300 ml 6 ml	125,3	95,2	0,377
Ej. 158	-	-	-	Queroseno (Dimetilpolisiloxano)	300 ml 6 ml	105,2	94,8	0,369
Ej. 159	-	-	-	Hexano (Dimetilpolisiloxano)	300 ml 6 ml	87,7	93,8	0,354

384865



Ej. 160	-	-	-	(Heptano (Dimetilpolisiloxano)	300 ml 6 ml	89,9	94,1	0,345
Ej. 161	-	-	-	(p-xileno (Dimetilpolisiloxano)	300 ml 6 ml	110,3	94,9	0,366
Ej. 162	-	-	-	(Tricloroetileno (Dimetilpolisiloxano)	300 ml 6 ml	80,5	93,9	0,344
Ej. 163	-	-	-	(Disulfuro de carbono (Dimetilpolisiloxano)	300 ml 6 ml	83,9	93,7	0,369
Ej. 164	Anisol	3,2 g	(Tolueno (Dimetilpolisiloxano)	200 ml 4 ml	182	94,8		
Ej. 165	Acetato de butilo	1,5 g	(Tolueno (Dimetilpolisiloxano)	200 ml 4 ml	130	94,9		
Ej. 166	Benzonitrilo	0,6 g	idem	"	121	94,5		
Ej. 167	Piridina	0,5 g	idem	"	148,0	94,5		
Ej. 168	Tricloroetileno	1,5 g	idem	"	113,1	95,7		
Ej. 169	Fosfito de trifenilo	3,3 g	idem		110,3	95,2		
Ej. 170	Disulfuro de carbono	1,4 g	idem		113,5	95,7		
Ej. 171	Octametilciclotetra- siloxano	2,0 g	idem		171,4	94,9		
Ej. 172	Tolueno	2,0 g	idem		111,2	96,1		



Tabla IX-a(2)

	Reducción	Etapa de tratamiento		Componente auxiliar		Cantidad	Etapa de tratamiento de moliente de extracción		Compuesto de organo-aluminio	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)		
		Si	no	Clase	Si		no	Disolvente					Si	no
Ej. 173	Al	si	-	-	-	-	si	Tolueno + alfa-picolina	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	152,5	95,1	0,379		
Comp. 181	idem	no	-	-	-	-	no	-	idem	6,5	93,3	0,369		
Comp. 182	idem	si	-	-	-	-	no	-	idem	63,2	93,2	0,377		
Comp. 183	idem	si	Tolueno (alfa-picolina)	-	1,5 ml	0,5 ml	no	-	idem	22,3	90,2			
Comp. 184	idem	no	-	-	-	-	si	Tolueno + alfa-picolina	idem	6,7	92,9	0,353		
Comp. 185	idem	si	-	-	-	-	si	idem (extracción en tates de moler)	idem	63,8	89,6			
Comp. 186	idem	si	-	-	-	-	si	1 ^a alfa-picolina 2 ^a tolueno (extracción con los dos disolventes, uno a uno)	idem	6,0	89,7			
Comp. 187	Al+tolueno+alfa-picolina	no	-	-	-	-	si	Tolueno + alfa-picolina	idem	52,0	88,8			

384865



Comp. 188	idem	si (Tolueno alfa-picolina	1,5 ml 0,015 mol "	no	-	idem	50,7	88,0
Comp. 189	Hidrógeno	si idem	"	si	Tolueno + alfa picol lina	idem	64,4	90,1

384865



Ejemplos 174 a 196, y ejemplos comparativos 190 a 193

Se repitió el método del ejemplo 174, salvo en que se emplearon condiciones distintas. Los resultados se muestran en la Tabla IX-b(2).

5

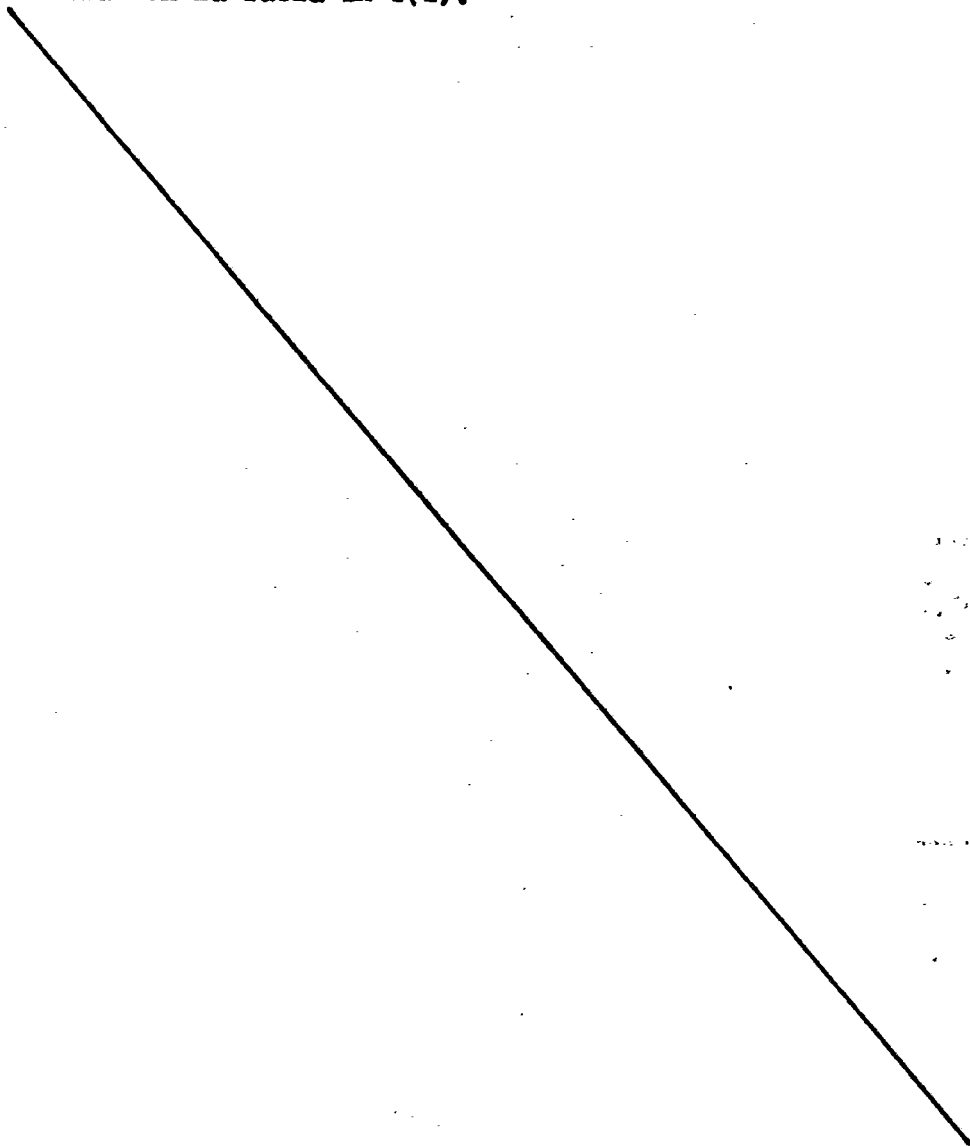


Tabla IX-b(2)

Componente auxiliar		Disolvente de extracción		Polipropileno		
Clase	Cantidad	Clase	Cantidad	Rendimiento total (g)	IT (%)	DA (g/cc)
Ej. 174	-	Tolueno (Piridina)	300 ml 0,1	138,5	96,1	0,378
Ej. 175	-	Tolueno (2-cloropiridina)	300 ml 0,1	151,2	95,6	0,362
Ej. 176	-	Tolueno (Quinolina)	300 ml 0,1	120,1	94,4	0,366
Ej. 177	-	Tolueno (Tributilamina)	300 ml 0,1	112,3	96,0	0,371
Ej. 178	-	Tolueno (Trihexilamina)	300 ml 0,1	120,6	94,5	0,362
Ej. 179	-	Tolueno (Trifenilamina)	300 ml 0,1	133,1	94,7	0,372
Ej. 180	-	Tolueno (Difenilmetilamina)	300 ml 0,1	141,3	95,3	0,365
Ej. 181	-	Tolueno (N,N-dimetilalanilina)	300 ml 0,1	121,7	95,0	0,360
Ej. 182	-	Tolueno (N-etilmorfolina)	300 ml 0,1	99,2	95,7	0,331
Ej. 183	-	Tolueno (Tolilisocianato)	300 ml 0,1	90,3	95,3	0,354
Ej. 184	-	Tolueno (Azobenceno)	300 ml 0,1	108,0	94,8	0,361

384865

13





Ej. 185	-	-	-	Tolueno (Piperidina)	300 ml 0,1	89,3	94,4	0,351
Ej. 186*	-	-	-	Tolueno (alfa-picolina)	500 ml 0,12	158	87,8	0,340
Comp. 190	-	-	-	idem	"	6,7	92,9	-
Comp. 191 XXXXX	-	-	-	-	-	10,3	93,2	-
Comp. 192	-	-	-	-	-	63,2	93,2	0,377
Comp. 193	-	-	-	Tolueno (N,N-dimetilacetamida)	300 ml 0,1	42,8	92,8	0,341
Ej. 187 XXX	-	-	-	Tolueno (alfa-picolina)	500 ml 0,12	135,8	86,3	
Ej. 188 XXXX	-	-	-	idem	"	29	93,1	
Ej. 189	Anisol	3,2 g	-	idem	200 ml 0,012 ml	169,3	95,5	
Ej. 190	alfa-picolina	1,0 g	-	idem	"	172,7	94,9	
Ej. 191	Acetato de butilo	1,5 g	-	idem	"	145,3	95,0	
Ej. 192	Benzonitrilo	0,6 g	-	idem	"	125,3	95,1	
Ej. 193	Tricloroetileno	1,5 g	-	idem	"	120,1	94,4	
Ej. 194	Fosfito de trifenil lo	3,3 g	-	idem	"	109,9	95,0	
Ej. 195	Octametilciclote- trasiloxano	2,0 g	-	idem	"	149,0	94,3	
Ej. 196	Tolueno	2,0 g	-	idem	"	135,2	96,0	

384865

73



* Se repitió el método del ejemplo 31, salvo en que la cantidad cargada de propileno fué cambiada a 590 g.

*** Se repitió el método del ejemplo 30.

5 **** Se repitió el método del ejemplo 32, salvo en que se usaron 2,0 g de la composición de tricloruro de titanio modificada.

10 ***** Se usó una composición de tricloruro de titanio sintetizada por el método siguiente; se mezclaron 1 mol de $TiCl_4$, 0,12 moles de alfa-picolina y 0,2 moles de polvo de aluminio, en 200 cc de tolueno, y se hicieron reaccionar durante 2 horas, con agitación, en el punto de ebullición de la mezcla. El producto sólido obtenido fué recuperado por filtración, lavado tres veces con tolueno, y luego secado.

15 Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Japón, los días 24 de Octubre de 1.969, con el nº 84625/69; 1 de Noviembre de 1.969, con los núms. 87255/69; 87256/69; 87257/69; 15 de Junio de 1.970, con el nº 51054/70; 29 de Junio de 1.970, núms. 55936/70 y 55937/70; 17 de Julio de 1.970, núms. 62301/70, 62302/70, y 62303/70, se acoge a los
20 beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

4.4.73



Reivindicaciones

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se re-
cogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de un
catalizador para la polimerización o copolimerización de
olefinas reduciendo tetracloruro de titanio con aluminio
metálico a tricloruro de titanio, moliendo luego este úl-
timo y mezclándolo con un compuesto de aluminio orgánico,
15 caracterizado porque, con el fin de mejorar la actividad
del catalizador, se pulveriza una mezcla de tricloruro de
titanio y un componente auxiliar hasta que desaparecen los
cristales alfa o gamma de tricloruro de titanio, después
de lo cual se extrae el tricloruro de titanio pulverizado,
20 con un disolvente.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el componente auxiliar utilizado es un
compuesto orgánico que contiene oxígeno, tal como un éter
alifático o aromático, un éster de ácido carboxílico, un
alcohol, un fenol, un ácido carboxílico, un haluro de áci-
do carboxílico o una cetona; o un compuesto orgánico que
25 contiene nitrógeno, tal como una amina alifática, aromáti-

ME

384865



ca o heterocíclica, un nitrilo aromático, un isocianato aromático o un compuesto azoico aromático; o un compuesto orgánico que contiene fósforo, tal como una fosfina fosfito alifático o aromático; o un compuesto que contiene azufre, tal como disulfuro de carbono o un tioéter alifático o aromático; o un compuesto orgánico que contiene silicio, tal como un tetrahidrocarbilsilano, hidrogenosilano orgánico, halogenosilano orgánico, alcoxisilano, ariloisilano, un éster silanocarboxílico, siloxano de cadena recta, polisiloxano cíclico, aminosilano, silazano o isocianato de silicóna; o un compuesto hidrocarbonado o un derivado del mismo, tal como un hidrocarburo aromático, alifático o alicíclico o un derivado halogenado de tal hidrocarburo.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el disolvente utilizado es un hidrocarburo aromático, alifático o alicíclico, un hidrocarburo aromático o alicíclico halogenado, tricloroetileno o disulfuro de carbono; o una mezcla de los mismos con uno o más compuestos que contienen oxígeno, nitrógeno o silicio.

4^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque la cantidad del componente auxiliar es de 0,005 a 0,40 moles por mol de tricloruro de titanio en el caso de componentes auxiliares que son compuestos orgánicos que contienen oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, o son compuestos hidrocarbonados, y de 0,01 a 1,4

ME

384865



moles por mol de tricloruro de titanio, calculado para el número de átomos de silicio o el número de enlaces Si-O ó Si-N en el caso de compuestos auxiliares que contienen silicio.

5 5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el disolvente se utiliza en una cantidad de 1 a 100 partes en peso por parte de tricloruro de titanio pulverizado, o se usa un componente auxiliar de disolventes en una cantidad de 0,005 a 10,0 partes en peso por parte de tricloruro de titanio pulverizado.

10 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto orgánico de aluminio utilizado es un trialcoholaluminio, haluro de dialcoholaluminio, alcóxido de dialcoholaluminio, alcoxihaluro de alcohol aluminio, sesquihaluro de alcohol-aluminio, dihaluro de alcoholaluminio, o el producto de la reacción de uno de estos compuestos con un donador de electrones, un haluro de metal alcalino o un fluoruro complejo de metal alcalino o de metal de transición.

20 7ª.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador para la polimerización o copolimerización de olefinas.

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

25 Esta Memoria consta de noventa y siete hojas es

4.4.73

mg

384865

13



critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ABR. 1973

P. A.

Alberto de Ezlaburu
For. P. A.

ME

4.4.73 A.R.A.

- 97 -