

Int. Cl.: C08F1/00

NUMERO 428.873

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER COMPANY LIMITED.

RESIDENCIA: Brunswick House, Brunswick Place, SOUTHAMPTON, Hampshire, Inglaterra.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACION DEL COMPONENTE TRICLORURO DE TITANIO DE UN CATALIZADOR ZIEGLER".

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del.....

1                   Esta invención se refiere a una composición catalí-  
tica de polimerización Ziegler que comprende un tricloruro de  
titanio y a un procedimiento para la modificación del compo-  
nente tricloruro de titanio de este catalizador.

5                   Es sabido que los trihaluros de titanio son capaces  
de polimerizar diversas olefinas, especialmente las  $\alpha$ -olefi-  
nas alifáticas, cuando se utilizan en combinación con un al-  
quilaluminio o un haluro de alquilaluminio, como en los lla-  
mados catalizadores Ziegler. Entre los trihaluros de titanio,  
10 el tricloruro de titanio violeta es el más común y es especial-  
mente activo en estas polimerizaciones. El tricloruro de ti-  
tanio violeta existe en tres formas  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{TiCl}_3$  y  $\delta$ - $\text{TiCl}_3$   
según el método de reducción del  $\text{TiCl}_4$  que se utiliza en la  
preparación. El hidrógeno, el aluminio y los alquil-aluminios  
15 son reductores típicos. La reducción con aluminio y alquilalu-  
minio del  $\text{TiCl}_4$  da un producto cocrystalizado de fórmula  
 $n\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ , comúnmente  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ , según las condiciones  
empleadas. El  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$  es especialmente eficaz en la po-  
limerización de las olefinas y especialmente cuando se acti-  
va por molienda antes de su empleo para obtener el llamado  
20 tricloruro de titanio  $\delta$ .

                  En la polimerización de las olefinas con 3 o más  
átomos de carbono, son especialmente deseables altos rendimien-  
tos de polímero isotáctico. Por lo tanto, se ha trabajado mu-  
cho para aumentar el rendimiento y/o el contenido de polímero  
isotáctico en el producto. Se han probado varios métodos. Por  
ejemplo, se obtiene un aumento del contenido isotáctico del  
polipropileno empleando el tricloruro de titanio cocrystaliza-  
do con cloruro de aluminio antes citado, en combinación con  
25 trietilaluminio en lugar de emplear  $\text{TiCl}_3$  como el componente  
30

1 de titanio. También se obtiene un aumento de la isotacticidad  
empleando un haluro de dialquilaluminio en lugar del alquil-  
aluminio como componente de aluminio del catalizador, pero el  
rendimiento de polímero disminuye bastante fuertemente.

5 En general, un catalizador de un dihaluro de alquil  
aluminio y tricloruro de titanio da poco o nada de polímero  
y cualquier polímero obtenido es oleoso y no cristalino. Por  
lo tanto, los dihaluros de alquilaluminio se consideran gene-  
ralmente inactivos en estas polimerizaciones a no ser que haya  
10 presente un tercer componente. Por ejemplo, en la patente in-  
glesa nº 997.327 se describe la activación de un catalizador  
que comprende un dihaluro o sesquihaluro de organoaluminio  
(es decir, con una relación de halógeno a producto orgánico  
de 1 o más:1) por adición de haluro de fosforilo o de un ha-  
15 luro de organofosforilo a la mezcla.

También puede obtenerse un aumento del rendimiento  
y/o del contenido en polímero isotáctico utilizando los sis-  
temas catalíticos de dos componentes antes citados por adi-  
ción de diversos compuestos al sistema de polimerización y  
20 se ha anunciado que numerosos compuestos son eficaces en ma-  
yor o menor grado. Así, en la memoria de la patente alemana  
nº 72/09681 se describe un catalizador de la polimerización  
de alquenos que está constituido por una mezcla de (1) un tri-  
cloruro de titanio, (2) un compuesto de organoaluminio y (3)  
25 un compuesto de fósforo trivalente de fórmula  $PB_{(3-n)}(X-A-Y)_n$ ,  
donde B es halógeno, hidrocarbilo o preferiblemente  $NR_2$  u  $OR$ ;  
R es hidrocarbilo preferiblemente metilo o etilo; X es O, S o  
 $NR$ ; A es un grupo orgánico divalente tal que X e Y están sepa-  
rados por 3 átomos de carbono como máximo; Y es  $OR$ ,  $NR_2$ ,  $PR_2$   
30 o un sistema cíclico heterocíclico; y n es 1, 2 o 3. Un ejem-

1 plo de un compuesto adecuado es el  $P[OCH_2CH_2N(CH_3)_2]_3$ . Se ase-  
gura que este catalizador produce altos rendimientos de polí-  
mero con un bajo contenido en materia soluble. Análogamente,  
5 la patente inglesa nº 1.122.010 describe la polimerización de  
 $\alpha$ -olefinas en presencia de una cantidad catalítica de una com-  
posición catalizadora obtenida mezclando (1) un haluro u oxi-  
haluro de un metal de transición de los Grupos IVA a VIA del  
Sistema Periódico; (2) un compuesto organoaluminico de fór-  
mula  $R_4Al_2SO_4$  donde cada R es independientemente un radical  
10 hidrocarburo de 1 a 15 átomos de carbono y (3) uno o más com-  
puestos seleccionados entre (i)  $PX_3$  o  $POX_3$ , (ii)  $SOX_2$  o  
 $SO_2X_2$ , (iii)  $R^1R^2R^3P$  o  $(R^1R^2N_3)PO$  donde X es halógeno y  $R^1$ ,  
 $R^2$  y  $R^3$  son grupos alquilo, entre otros numerosos compuestos.  
Los componentes catalizadores se agregan al reactor y la poli-  
15 merización comienza al añadir la  $\alpha$ -olefina.

En las patentes estadounidenses 2.972.607,  
2.969.345, 2.969.346 y 3.081.287, se describe el uso de com-  
puestos tales como trifenilfosfina, fosfato de trietilo, fos-  
fita de trietilo y tri-N,N-dimetil-fosfóramida añadidos al  
20 reactor en la polimerización de olefinas empleando aluminio  
o un haluro de alquilaluminio como componente aluminico. En  
las patentes inglesas núms. 1.234.657 y 1.239.589 se descri-  
ben sistemas catalizadores de un complejo de haluro de tita-  
nio (III) y haluro de aluminio y un compuesto organoalumini-  
co que han sido modificados con uno o más compuestos de fósfo-  
ro de fórmula general  $PR_1R_2R_3$ ,  $POR_1R_2R_3$  o  $POR_1R_2-POR_3R_4$ , donde  
25  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son átomos de hidrógeno o grupos alquilo,  
aralquilo, arilo, alquilamino, aralquilamino o arilamino,  
iguales o diferentes. La modificación se realiza moliendo de  
30 1 al 50 % del peso total del compuesto de fósforo con el com-

1 plejo de titanio (III) y después introduciendo el resto del  
peso total del compuesto de fósforo en el sistema catalizador  
sin moler.

5 Ahora hemos encontrado que puede prepararse una com-  
posición catalítica de la polimerización Ziegler, mejorada,  
que comprende un tricloruro de titanio, empleando como com-  
ponente tricloruro de titanio un tricloruro de titanio que ha  
sido modificado con un haluro u oxihaluro de fósforo, tenien-  
do lugar opcionalmente la reacción de modificación en condi-  
10 ciones de molienda.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, un pro-  
cedimiento para la modificación del componente tricloruro de  
titanio de un catalizador Ziegler consiste en hacer reaccionar  
el tricloruro de titanio con un compuesto de fósforo seleccio-  
15 nado entre un haluro de fósforo y un oxihaluro de fósforo,  
efectuándose la reacción en ausencia del componente organoalu-  
mínico.

La invención también comprende un procedimiento pa-  
ra la preparación de una composición catalizadora de la poli-  
20 merización de olefinas que consiste en añadir un compuesto de  
organoaluminio al tricloruro de titanio modificado por el pro-  
cedimiento que acabamos de describir y la composición cataliza-  
dora de la polimerización de olefinas así producidas. La in-  
vención también comprende un procedimiento para la polimeri-  
25 zación de una o más olefinas en presencia de dicha composición  
catalizadora de la polimerización de olefinas.

El trihaluro de titanio empleado es preferiblemente  
tricloruro de titanio violeta. Se prefiere el tricloruro de  
titanio violeta preparado por reducción de tetracloruro de  
30 titanio con aluminio o alquilaluminio, por razones de activi-

1      dad, asequibilidad y coste. El tricloruro de titanio viole-  
ta preparado por reducción del tetracloruro con hidrógeno y  
el tricloruro de titanio pardo ( $\beta$ ) son menos activos pero  
5      también pueden formar un catalizador útil. El tricloruro de  
titanio cocrystalizado con tricloruro de aluminio, como el  
descrito anteriormente, es especialmente eficaz, en particu-  
lar el  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ . El tricloruro de titanio  $\delta$  es muy efecti-  
vo.

10      Preferiblemente, el compuesto de fósforo empleado  
es el tricloruro de fósforo o el oxitricloruro de fósforo. El  
oxitricloruro de fósforo es especialmente eficaz. También pue-  
den utilizarse si se desea el tribromuro de fósforo o el yodu-  
ro de fósforo.

15      La cantidad de compuesto de fósforo empleada es pre-  
feriblemente tal que la relación atómica de fósforo a titanio  
esté comprendida entre 1:100 y 1:2 (es decir, P:Ti es preferi-  
blemente de 0,01:1 a 0,5:1). El oxitricloruro de fósforo reac-  
ciona en exceso con el tricloruro de titanio e incluso puede  
20      disolverlo y este exceso debe ser evitado. La cantidad máxi-  
ma de haluro de fósforo que puede utilizarse, sin embargo, so-  
lamente está limitada por el efecto sobre la actividad catalí-  
tica. El límite superior, por lo tanto, es inferior al requere-  
do para destruir la actividad catalítica. Esto no puede de-  
finirse en términos numéricos ya que depende del compuesto de  
fósforo empleado y de las condiciones de reacción.

25      La reacción de modificación puede tener lugar en  
condiciones de molienda, aunque también puede utilizarse la  
reacción sin molienda. Cuando se muele, esto puede hacerse mo-  
liendo a bolas, en un molino coloidal o un molino de barras  
30      o por paso a través de una válvula homogeneizadora a alta pre-

1 sión (v.g. superior a 1000 psig, 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). Se  
prefiere la molienda a bolas empleando, por ejemplo, bolas  
de acero inoxidable o de vidrio. La molienda puede realizar-  
se en seco o en mojado. La molienda en seco puede efectuarse  
5 sobre la mezcla de trihaluro de titanio-compuesto de fósforo  
sola o ventajosamente en presencia de un portador como alúmi-  
na. La molienda en mojado (pasta) puede efectuarse utilizando  
un líquido orgánico como un hidrocarburo, v.g. hexano, como  
medio dispersante. En un proceso típico de molienda de pasta,  
10 se carga un molino de bolas con bolas de vidrio o acero, se  
seca y se purga con nitrógeno. Se agrega tricloruro de titanio  
en cantidad suficiente para llenar los huecos entre las bolas.  
Se añade hexano seco en cantidad suficiente para formar una  
dispersión que contiene 20 % en peso/volumen de sólidos. Se  
15 agrega el compuesto de fósforo, preferiblemente oxitricloruro  
de fósforo y la molienda a bolas se efectúa durante un perio-  
do de horas, v.g. 10 a 30 horas. La molienda en seco a 20°C  
es muy eficaz.

20 Ventajosamente, puede agregarse después de la reac-  
ción un compuesto de organoaluminio tal como alquilaluminio  
y/o un haluro de alquilaluminio, especialmente de 1 a 5 áto-  
mos de carbono en los grupos alquilo, y proseguir después la  
molienda.

25 La reacción de modificación puede efectuarse sin mo-  
ler, en fase líquida, utilizando un medio hidrocarbonado como  
parafina, v.g. hexano o heptano, o un hidrocarburo aromático  
como benceno o tolueno. Se prefieren los hidrocarburos aromá-  
ticos. Pueden utilizarse mezclas de un hidrocarburo parafíni-  
co y un hidrocarburo aromático pero son menos preferibles ya  
30 que pueden formarse alquitranes. La reacción de modificación

1 sin molienda puede efectuarse por contacto prolongado, v.g.  
10 horas o más, en frío pero se prefiere calentar. La tempe-  
ratura puede ser, por ejemplo, desde 0°C hasta +150°C. Es  
muy conveniente una temperatura comprendida entre 60 y 100°C.  
5 Durante la reacción, la mezcla puede ser agitada, v.g. con una  
varilla. Los componentes preferidos para la modificación en  
fase líquida son el complejo de cloruro de titanio (III)-tri-  
cloruro de aluminio de la siguiente composición:  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$   
y oxitricloruro de fósforo. Preferiblemente, la relación ató-  
10 mica Ti:P está comprendida entre 2:1 y 20:1 aunque la activi-  
dad vendrá determinada hasta cierto punto por el tiempo de  
contacto y por el grado de dilución con el hidrocarburo. A  
temperaturas elevadas, v.g. 60-100°C, un tiempo de reacción  
de 4 horas como mínimo da buenos resultados.

15 La modificación sin molienda también puede efectuar-  
se en fase sólido-vapor, por reacción de los vapores del com-  
puesto de fósforo con el tricloruro de titanio, en presencia  
o ausencia de un diluyente como nitrógeno.

20 Después de la reacción de modificación, el trihalu-  
ro de titanio modificado puede ser lavado empleando, por ejem-  
plo, extracción en Soxhlet o decantación de la suspensión, em-  
pleando un disolvente orgánico como un hidrocarburo. Esto pue-  
de ser ventajoso cuando la isotacticidad y/o el rendimiento  
del polímero olefínico en una polimerización experimental no  
son suficientemente altos para responder a los requisitos.

25 En el procedimiento para la polimerización de una  
o más olefinas de esta invención, la polimerización se efec-  
túa mediante una composición catalizadora que comprende tri-  
cloruro de titanio modificado con un haluro u oxihaluro de  
30 fósforo, como se ha descrito antes, en presencia de un coca-

1 talizador que comprende un compuesto de organoaluminio, v.g.  
un hidrocarbiloaluminio o un haluro de hidrocarbiloaluminio. El  
hidrocarbilo puede ser, por ejemplo, trialquiloaluminio y el  
haluro de hidrocarbilo puede ser un haluro de alquiloaluminio.

5 Cuando se utiliza un hidrocarbilo o un haluro de hi-  
drocarbilo en la molienda posterior del tricloruro de titanio  
después de la fase de modificación, el hidrocarbilo o el halu-  
ro de hidrocarbilo es preferiblemente diferente del empleado  
en la molienda final. Ventajosamente, se utiliza como cata-  
10 lizador una mezcla de un hidrocarbilo metálico y un haluro  
de hidrocarbilo metálico. Se prefieren los alquiloaluminios,  
v.g.  $AlEt_3$  y los haluros de alquiloaluminio con una relación  
de alquilo:halógeno superior a 1:1, v.g.  $AlEt_2Cl$  (donde Et =  
etilo) o una mezcla de los mismos. Además de actuar como coca-  
15 talizador, el compuesto organoaluminico empleado actúa como  
aceptor de las impurezas del sistema de polimerización. Pre-  
feriblemente, los grupos alquilo contienen de 2 a 10 átomos  
de carbono.

20 La polimerización se efectúa preferiblemente en fa-  
se líquida y todavía mejor en un diluyente hidrocarbonado que  
no sea polimerizable bajo las condiciones de polimerización en-  
pleadas. Son ejemplos de diluyentes adecuados el hexano, el  
ciclohexano y el éter de petróleo. La reacción se lleva a ca-  
bo preferiblemente en ausencia esencial de oxígeno, humedad  
25 y otros compuestos que puedan desactivar al catalizador. Pre-  
feriblemente, el compuesto organoaluminico empleado como co-  
catalizador se agrega a la mezcla de monómero o monómeros y  
diluyente antes de la adición del tricloruro de titanio modi-  
ficado.

30

La polimerización puede efectuarse a una temperatu-

1 ra de, por ejemplo, 20°C o más, hasta 90°C por ejemplo. Si se  
desea pueden utilizarse temperaturas superiores o inferiores.  
Las más efectivas son las temperaturas comprendidas entre 50  
5 y 90°C. El diluyente está preferiblemente saturado con uno o  
más de los monómeros antes del contacto con el catalizador.  
La presión a la cual el monómero o los monómeros son polimeri-  
zados está comprendida convenientemente entre 1 y 50 atmósfe-  
ras (700 psi), aunque si se desea pueden utilizarse presiones  
más altas, v.g. hasta 5000 atmósferas (70.000 psi) o presio-  
10 nes subatmosféricas.

El proceso de polimerización es especialmente útil  
para la polimerización de olefinas alifáticas y especialmente  
de las  $\alpha$ -olefinas que contienen de 3 a 10 átomos de carbono,  
solas o en mezclas con una o más de ellas mismas. Es especial-  
15 mente eficaz para la preparación de polipropileno, en particu-  
lar cuando el tricloruro de titanio modificado se emplea con  
trietilaluminio y/o cloruro de dietilaluminio como cocatali-  
zador. Opcionalmente, pueden añadirse al sistema de polimeri-  
zación otros compuestos como los descritos en las patentes  
20 inglesas 1.234.657 y 1.239.589 antes citadas, para modificar  
la reacción, v.g. para aumentar el rendimiento y/o el conte-  
nido isotáctico. Son ejemplos de estos compuestos modificado-  
res la hexametilfosforamida y la tri-n-butilfosfina.

El tricloruro de titanio modificado en la forma  
25 aquí descrita es especialmente eficaz para uso como componen-  
te A de la dispersión íntima empleada para la polimerización  
de olefinas mediante el procedimiento descrito en nuestras so-  
licitudes de patentes inglesas copendientes 10188/72 y  
30 1601/73.

Mediante la composición catalizadora de la polimeri

1 zación de olefinas aquí descrita, puede obtenerse un mayor  
rendimiento de polímero en reacciones de polimerización y/o  
aumentar el porcentaje de polímero isotáctico en el caso de  
la polimerización de  $\alpha$ -olefinas de 3 o más átomos de carbono,  
5 especialmente del propileno. Cuando se emplean las condicio-  
nes de reacción preferidas para la modificación del tricloro-  
ruro de titanio, v.g. moliendo o calentando a  $80^{\circ}\text{C}$  en un hi-  
drocarburo y agitando durante varias horas, pueden obtenerse  
isotacticidades hasta del 90 % o más para el polipropileno,  
10 con altos rendimientos expresados como gramos de polímero por  
gramo de titanio. Además, se ha encontrado que el catalizador  
puede ser agregado al sistema de polimerización a temperatu-  
ras más altas para obtener un polímero granulado mientras que  
anteriormente, generalmente se requieren temperaturas más ba-  
15 jas, v.g.  $20^{\circ}\text{C}$ , cuando se emplea el tricloruro de titanio no  
tratado. Otra ventaja es que la composición catalizadora de  
la polimerización de olefinas aquí descrita presenta una velo-  
cidad de sedimentación mucho menor que las preparadas a par-  
tir de tricloruro de titanio sin modificar.

20 En cualquier fase después de la modificación con el  
haluro o el oxihaluro de fósforo antes descrita, la composi-  
ción de trihaluro de titanio puede ser molida en un molino  
de bolas y esto puede aumentar la actividad del catalizador  
y/o aumentar la isotacticidad del polímero producido.

25 Si se desea, pueden utilizarse cantidades controla-  
das de hidrógeno, agua, un alcohol u otros modificadores del  
peso molecular, durante la polimerización para controlar el  
peso molecular (índice de fluidez) del polímero producido.

30 Como observarán los expertos en la técnica, el gra-  
do de activación del  $\text{TiCl}_3$  depende del tipo de  $\text{TiCl}_3$  y del

1 compuesto de fósforo utilizados, de las concentraciones y pro-  
porciones relativas de uno con respecto a otro, del tipo de  
diluente empleado (si se utiliza alguno), de la temperatura  
de reacción, del tiempo de reacción y de las condiciones de  
5 reacción. Así, sacudiendo simplemente a 20°C durante un corto  
periodo de tiempo se obtiene un efecto muy pequeño mientras  
que la elevación de la temperatura aumenta la activación. Sin  
embargo, moliendo a 20°C también aumenta la reacción de acti-  
vación.

10 El grado de activación puede ser comprobado mejor  
mediante una reacción experimental de polimerización utili-  
zando diversas condiciones de activación, para hallar las con-  
diciones óptimas dentro de los diversos parámetros antes ci-  
tados. Por lo tanto, utilizamos el término reacción para sig-  
15 nificar el contacto del  $TiCl_3$  y el compuesto de fósforo bajo  
unas condiciones tales que se produzca la activación del  
 $TiCl_3$ , v.g. por contacto prolongado, por contacto a tempera-  
tura elevada y/o empleando condiciones de molienda. Excluimos  
la simple mezcla durante un corto periodo de tiempo (v.g. mi-  
20 nutos) y en particular la mezcla en un diluyente seguida casi  
inmediatamente de la adición del componente organoaluminico  
ya que bajo condiciones de simple mezcla no se produce la  
activación deseada.

25 Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLO 1

30 Se muelea bolas un tricloruro de titanio  $\delta$  con tri-  
cloruro de fósforo a una relación atómica P:Ti = 1/6:1 en un  
molino de bolas de acero, durante 16 horas. Después se añade  
hexano y tri-n-butilaluminio de manera que la relación atómi-

1 ca P:Al sea de 1:1. Se prosigue la molienda a bolas durante 16 horas más.

5 Se añaden 500 ml de hexano seco a una vasija de polimerización y se satura atmosféricamente con propileno. A esta mezcla se añaden, en el orden dado, 2 milimoles de trietilaluminio, 2 milimoles de cloruro de dietilaluminio, 1 milimol de hexametilfosforamida (HMPA) y 0,6 milimoles de tri-n-butilfosfina. Se añade la composición catalítica de tricloruro de titanio (1 milimol de  $TiCl_3$ ) a  $25^{\circ}C$  y la temperatura se eleva durante un corto periodo hasta  $60^{\circ}C$ . Se inicia la polimerización que prosigue durante 2 horas a  $60^{\circ}C$ , durante las cuales se añade propileno de forma continua. La reacción se termina por adición de 5 ml de metanol y el polímero se aísla mezclando el producto con acetona y filtrando. Se obtienen 15 50 g de polipropileno blanco. Una muestra del polímero se extrae en n-heptano hirviendo durante 4 horas y la fracción insoluble es del 90 %, indicando un alto contenido isotáctico.

#### EJEMPLO 2

20 Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que la polimerización se efectúa a  $80^{\circ}C$ . Se obtienen 48 g del polímero, con un 88 % de fracción insoluble en n-heptano a ebullición.

#### EJEMPLO 3

25 Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que la composición catalizadora de tricloruro de titanio se agrega a  $60^{\circ}$ . Se obtienen 29 g del polímero con un 88 % de fracción insoluble en n-heptano a ebullición.

#### EJEMPLO 4

30 Se repite el Ejemplo 1 con omisión del cloruro de dietilaluminio, de la hexametilfosforamida y de la tri-n-butilfosfina y con la excepción de que la polimerización se

1 efectúa a 80°C. Se obtienen 35,5 g de polímero con un 79 %  
de fracción insoluble en n-heptano a ebullición.

EJEMPLO 5

5 Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que la rela-  
ción atómica Ti:P en la composición catalizadora es de 25:1  
(P:Ti = 0,04:1).

10 Aquí se ensaya la polimerización como en el Ejemplo  
1 a excepción de que la composición catalizadora de tricloru-  
ro de titanio (1 milimol de  $TiCl_3$ ) se agrega a 60°. Se obtie-  
nen 35 g de polímero con un 90 % de fracción insoluble en n-  
heptano a ebullición.

EJEMPLO 6 (Control)

15 Se repite el Ejemplo 4 a excepción de que, en la  
preparación de la composición catalizadora, se omite el tri-  
cloruro de fósforo.

Se obtienen 42 g de polímero con un 70 % de fracción  
insoluble en n-heptano a ebullición.

20 En los siguientes Ejemplos 7 a 13, el procedimiento  
de polimerización general srguido para ensayar los cataliza-  
dores es el siguiente:

25 Un reactor rebordeado de 700 ml se equipa con un  
agitador de conexión hermética, un condensador de reflujo co-  
nectado a un cierre hermético de burbuja, un pozo para el  
termómetro y una entrada de gas. El reactor se lava con ni-  
trógeno seco exento de oxígeno y después se llena con 500 ml  
de éter de petróleo-100-120 destilado bajo nitrógeno de una  
mezcla de butil-litio.

30 El disolvente se satura con el o los monómeros se-  
cos, con intensa agitación y se calienta a 40°C. Se introdu-  
ce el cocatalizador y cualquier otro aditivo mediante una je

1 ringa y después se introduce el componente catalítico bajo  
estudio en forma de dispersión en un hidrocarburo. El conte-  
nido del reactor se calienta hasta la temperatura de reacción,  
habitualmente 80°C, con flujo del monómero o monómeros y des-  
5 pués la temperatura se mantiene constante durante 2 horas. La  
reacción se interrumpe por adición de un alcohol, se saca el  
contenido del reactor y se mezcla con 1 litro de metanol-ace-  
tona 1:1, recuperando el polímero por filtración. El produc-  
to se seca y pesa.

10 En el caso del polipropileno, la isotacticidad se  
determina por extracción de una muestra con heptano en un  
aparato Soxhlet.

EJEMPLOS 7-12 (Los Ejemplos 7 y 9 son com-  
parativos)

15 En los Ejemplos 8 y 10-12, se compara una composi-  
ción de tricloruro de titanio modificada con oxitricloruro  
de fósforo con una muestra no modificada del mismo material  
suspendido en hexano (Ejemplos 7 y 9), en la polimerización  
del propileno. El tricloruro de titanio empleado en todos los  
casos es el material reducido con aluminio y activado,  $TiCl_3$   
20 grado AA de Stauffer Chemical Co., U.S.A.

La modificación en los Ejemplos 8 y 10-12 se reali-  
za en un molino de bolas de acero inoxidable, de un litro de  
capacidad, cargado con aproximadamente 2 kg de bolas clasifi-  
cadas. Se muelen en seco 24 g de  $TiCl_3$  durante 4 horas con  
25 una cantidad 1/6 molar de  $POCl_3$  (P:Ti = 1/6:1).

Las polimerizaciones se realizan utilizando  $TiCl_3$ ,  
triethylaluminio, cloruro de dietilaluminio y/o sesquicloruro  
de etilaluminio (EASC) en las cantidades milimolares indicadas  
30 a continuación. En los Ejemplos 9, 10 y 11, se incluye hexame-

1

tilfosforamida (HMPA).

El rendimiento en gramos y el porcentaje de isotacticidad obtenidos se encuentran en la siguiente tabla.

5

Ej.	Cantidades en milimoles					Rendimiento (g)	Isotacticidad (%)
	Ti	AlEt <sub>3</sub>	AlEt <sub>2</sub> Cl	EASC	HMPA		
7*	1	2	-	-	-	44	69
8	1	2	-	-	-	56	77
9*	1	2	2	-	1	46	85
10	1	2	2	-	1	62	91,5
11	1	3,3	-	1,3	1	61	90,7
12	5	-	10	-	-	42	91

10

\* Control

15

EJEMPLO 13

Se repite el Ejemplo 10 a excepción de que en lugar de la HMPA, se emplea 1 milimol de tetrametiletilendiamina. (TMEDA). Se obtienen 22 g de un polímero de gran densidad aparente con una isotacticidad de 93,4 %.

20

Puede observarse que en cada caso, en los Ejemplos 7 a 13, el uso del TiCl<sub>3</sub> modificado aumenta el rendimiento y/o la isotacticidad. Asimismo, ajustando las condiciones de polimerización utilizadas, se obtienen buenos rendimientos del propileno altamente isotáctico.

25

EJEMPLOS 14-18

Se ha encontrado que moliendo en seco con cargas mayores de los 24 g empleados en los Ejemplos 8 y 10-12, se obtienen resultados inferiores. Esto parece ser debido a que el contenido del molino se vuelve pegajoso, reduciendo la eficacia de la molienda. Para superar este inconveniente,

30

1 se incorpora alúmina como auxiliar de molienda. El  $\text{POCl}_3$  em-  
pleado como activador es absorbido previamente en la alúmina.  
Los ensayos preliminares demostraron que calcinando la alúmi-  
na a  $1000^\circ\text{C}$  durante una hora antes de la absorción, se obte-  
5 nían mejores resultados que simplemente calcinándola a  $400^\circ\text{C}$ .  
(la temperatura habitual para la deshidratación). La mejora  
puede haber sido debida a la eliminación de grupos  $-\text{OH}$ , a la  
reducción de la superficie específica o al aumento de dureza  
que da lugar a una mayor actividad de molienda.

10 El material Stauffer AA se muele con la alúmina trata-  
da y también el producto crudo no activado obtenido por reac-  
ción de  $\text{TiCl}_4$  con Al (Stauffer grado A). Este último material  
es generalmente bastante inactivo para la polimerización de  
las olefinas y se somete a purificación y molienda en seco  
15 intensiva para producir el  $\text{TiCl}_3$  tipo AA activado.

Se preparan los siguientes catalizadores:

Catalizador A. Se tratan 36 g de alúmina activada granulada,  
calcinada a  $1000^\circ\text{C}$ , con 5,4 ml de  $\text{POCl}_3$ . Se  
añaden 72 g de  $\text{TiCl}_3$  reducido con aluminio y  
20 no activado al molino de bolas y la mezcla se  
muele durante 8 horas y después se suspende en  
hexano.

Catalizador B. Como el Catalizador A, pero se emplea  $\text{TiCl}_3$   
Stauffer AA.

Catalizador C. Como el Catalizador B, pero se emplean canti-  
dades dobles de los ingredientes.

Catalizador D. Como el Catalizador B, pero solamente se utili-  
zan 1,35 ml de  $\text{POCl}_3$  (es decir,  $1/4$  de la can-  
tidad anterior).

1 Catalizador E. Como el Catalizador A, pero solamente se em-  
plean 2,7 ml de  $\text{POCl}_3$  (la mitad de la cantidad  
anterior).

5 Los catalizadores se ensayan utilizando 2 milimoles de  
 $\text{AlEt}_3$ , 2 milimoles de  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  y 1 milimol de HMPA para la po-  
limerización del propileno. Estos cocatalizadores se añaden  
al hexano disolvente saturado con propileno y después se aña-  
de 1 milimol (Ti) a  $40^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción se calienta  
rápidamente a  $80^\circ\text{C}$  y se deja que la polimerización transcurra  
10 durante 2 horas.

Los resultados son los siguientes:

<u>Ej.</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Rendimiento</u>	<u>Materia insoluble en heptano</u>
14	A	59,2 g	92,0 %
15	B	61 g	91,1 %
16	C	62,2 g	90,5 %
17	D	55 g	86,5 %
18	E	54 g	89,1 %

EJEMPLO 19

20 Se repite el Ejemplo 14 a excepción de que, en  
lugar del Catalizador A, el catalizador empleado se prepara  
utilizando los componentes indicados para el catalizador A  
usando solamente una cantidad equimolecular de  $\text{PCl}_3$  en lugar  
de  $\text{POCl}_3$ . Una característica notable de este preparado es que  
25 la dispersión en hexano es muy espesa en comparación con la  
del Catalizador A. Los resultados son: rendimiento, 37 g;  
insolubles en heptano, 87,1 %.

30 El rendimiento disminuye pero todavía se obtiene un material altamente isotáctico.

1

EJEMPLO 20

Ha quedado bien establecido que con el  $TiCl_3$ , el cocatalizador debe contener algo de  $-Cl$  para conseguir altos niveles de isotacticidad en la polimerización del propileno.

5

Frecuentemente se emplea cloruro de dietilaluminio como único cocatalizador y con él pueden obtenerse unos niveles de isotacticidad superiores al 94 % pero los rendimientos son relativamente bajos. Si se incorpora un compuesto donador, puede utilizarse un nivel de cloruro comprendido entre el del trialquilaluminio y el del haluro de dialquilaluminio, sin gran pérdida de isotacticidad como ocurriría si solamente se utilizara el trialquilaluminio. Una ventaja es que los rendimientos son considerablemente aumentados.

10

15

Es posible proporcionar el  $-Cl$  añadiendo cloruro de aluminio al  $TiCl_3$  en el momento de la activación por molienda.

Se muelen 24,2 g de  $TiCl_3$  Stauffer AA con 10,6 g de  $AlCl_3$  y  $POCl_3$  a una relación Ti:P de 6:1. El producto suspendido se ensaya utilizando  $3 \frac{1}{3}$  milimoles de  $AlTi_3$  y 1 milimol de HMPA como cocatalizador. Los resultados son: rendimiento, 54,6 g; isotacticidad, 88,1 %.

20

Los resultados son algo inferiores a los obtenidos empleando  $AlEt_3$  + cloruro de dietilaluminio pero no obstante son útiles.

25

EJEMPLOS 21-23

21. Se muelen en seco 36 g de tricloruro de titanio (Stauffer AA) durante 16 horas con 18 g de alúmina calcinada impregnada con 0,06 moles de  $POCl_3$ . El producto se suspende con 250 ml de hexano seco.

30

El catalizador se ensaya utilizando 3,0 milimoles de  $AlEt_3$  + 1,0 milimoles de HMPA. Se obtienen 56,5 g de políme-

1 ro, con un contenido isotáctico del 87,5 %.

22. En un experimento similar sin HMPA, el rendimiento es de 71 g y la isotacticidad de 72,9 %.

5 23. (Control). Cuando se ensaya el  $TiCl_3$  Stauffer AA modificado como en el Ejemplo 16, el rendimiento es de 42 g y la isotacticidad del 69 %.

EJEMPLO 24

10 Se muelen 22 g de  $TiCl_3$  reducido con hidrógeno y activado ( $TiCl_3$  (HA) de Stauffer Chemicals) con 13 g de  $AlCl_3$  y 18 g de alúmina calcinada conteniendo 0,025 moles de  $POCl_3$  durante 16 horas. El producto se suspende en 250 ml de hexano.

15 Cuando se ensaya con 3,0 milimoles de  $AlEt_3$  y 1,0 milimoles de HMPA, se obtienen 48,6 g de polímero con un contenido isotáctico del 88,6 %.

EJEMPLO 25

20 Se agitan 13,0 g de  $TiCl_3$  (Stauffer AA) con 70 ml de benceno seco y 3 ml de  $POCl_3$  bajo nitrógeno. La mezcla se hierve durante 3 horas y se observa que el volumen bruto del  $TiCl_3$  casi se ha duplicado. El sólido se lava por suspensión y decantación empleando benceno seco.

25 Con 2 milimoles de  $AlEt_2Cl_3$ , 2,5 milimoles de  $AlEt_3$  y 1 milimol de HMPA, el rendimiento es de 36 g de material que contiene 91,3 % de producto isotáctico.

EJEMPLO 26

30 Este ejemplo ilustra que la modificación del tricloruro de titanio con  $POCl_3$  de acuerdo con la invención (Ejemplo 26A) proporciona un rendimiento y una isotacticidad mayores en comparación con la simple adición del  $POCl_3$  al reactor con los otros componentes del catalizador (Ejemplo 26B).

-----

1

EJEMPLOS

EJEMPLO 26A

5

Se pesan porciones de 10 g de  $TiCl_3$  AA en frascos tapados de 1/2 pintas (275 cc), llenados con nitrógeno seco exento de oxígeno. Se introducen en los frascos con una jeringa unas porciones de 50 ml de benceno seco, seguido de  $POCl_3$  en cantidades correspondientes a unas relaciones de Ti:P de 4:1 y 6:1. Los frascos se calientan y agitan durante varias horas a  $80^\circ C$  y después se enfrían. Las dispersiones se ensayan utilizando el aparato citado en los Ejemplos 7 a 13, empleando 2,2 milimoles de  $AlEt_3$ , 1,8 milimoles de DEAC, 1,0 milimoles de HMPA y 1 milimol del  $TiCl_3$  modificado.

10

Con la proporción 4:1 se obtienen 48,5 g de polímero isotáctico al 93,8 %.

15

Con la proporción 6:1 se obtienen 42,5 g del polímero isotáctico al 93,1 %.

EJEMPLO 26B

El mismo  $TiCl_3$  AA en benceno, calentado y agitado a  $80^\circ C$ , sin adición de  $POCl_3$ , se ensaya como antes pero se agregan al reactor unas cantidades de  $POCl_3$  de 1/4 y 1/6 la cantidad de  $TiCl_3$ , después de los otros ingredientes del cocatalizador.

20

Con una proporción 4:1 se obtienen 33 g de polímero isotáctico al 91 %.

25

Con una proporción de 6:1 se obtienen 32 g de polímero isotáctico al 91,3 %.

EJEMPLOS 27 a 33

30

En estos ejemplos se utilizan varios procedimientos para modificar el  $TiCl_3$  de acuerdo con la invención. Se muelen en suspensión 50 g de  $TiCl_3$  AA con aproximadamente 276 ml

1 de tolueno seco para dar una dispersión que contiene 1 mili-  
mol de Ti por cc. Mediante una jeringa se introducen porcio-  
nes de 50 cc de la dispersión en frascos llenos de nitrógeno  
5 de 1/2 pinta (275 cc). En los Ejemplos 27, 28 y 29, se aña-  
de  $\text{POCl}_3$  en una relación Ti:P de 6:1. En el Ejemplo 30, no  
se utiliza  $\text{POCl}_3$  (es decir, el  $\text{TiCl}_3$  no es modificado).

Los Ejemplos 31 a 33, se añaden al reactor, junto  
con los componentes del cocatalizador,  $\text{POCl}_3$  en cantidades  
iguales a 1/4 molar, 1/6 molar y 1/8 molar de la cantidad de  
10  $\text{TiCl}_3$  utilizada.

<u>Ej.</u>	<u>Componente catalizador</u>	<u>Procedimiento de modificación</u>
27	Frasco 1	Sacudir durante 3 horas a 20°C y después dejar en reposo durante 5 días antes del ensayo
15 28	Frasco 2	Sacudir durante 4 horas a 20°C y después ensayar inmediatamente
29	Frasco 3	Sacudir durante 4 horas a 80°C y después ensayar inmediatamente
30	Frasco 4	Suspensión sin tratar
31	Frasco 4	Suspensión sin tratar. Adición de 1/4 $\text{POCl}_3$ al reactor
20 32	Frasco 4	Suspensión sin tratar. Adición de 1/6 $\text{POCl}_3$ al reactor
33	Frasco 4	Suspensión sin tratar. Adición de 1/8 $\text{POCl}_3$ al reactor

Se utilizan los ingredientes cocatalizadores empleados  
en el Ejemplo 26 y la polimerización se lleva a cabo durante  
25 2 horas a 80°C en cada caso, empleando el aparato citado en  
los Ejemplos 7 a 13. Los resultados fueron:

	<u>Ej.</u>	<u>Rendimiento (g)</u>	<u>Isotacticidad (%)</u>
1	27	50	89,0
	28*	43,5	88,7
	29	47,6	90,4
5	30*	43,0	88,5
	31*	35,5	87,9
	32*	40,0	87,0
	33*	44,5	88,1

\* Ejemplos de control.

10

El mejor rendimiento y también la isotacticidad más alta se obtiene en el Ejemplo 27, lo que indica que lo más eficaz es un prolongado periodo de reacción. El periodo de reacción de 4 horas a 80°C (Ejemplo 29) es también muy eficaz. Puede observarse que la simple adición de POCl<sub>3</sub> al reactor puede realmente reducir la isotacticidad y/o el rendimiento (véanse los Ejemplos 31 a 33).

15

Comparando los Ejemplos 28 y 30 se observa que no existe una diferencia significativa entre el uso de TiCl<sub>3</sub> sin modificar (Ejemplo 30) y TiCl<sub>3</sub> que ha sido sacudido con POCl<sub>3</sub> durante 4 horas y después ensayado inmediatamente. Comparando los Ejemplos 28 y 29, en los que la única diferencia es que en el Ejemplo 29 se utiliza una temperatura de 80°C, se observa que el aumento de temperatura aumenta la activación de la reacción y se obtiene un rendimiento y un contenido isotáctico más altos.

20

25

#### EJEMPLO 34

En unos frascos de vidrio de 1/2 pinta. (275 cc), bajo nitrógeno, se introducen porciones de 20 g de TiCl<sub>3</sub> Stauffer AA. Se tapan los frascos y después se inyectan en cada uno

30

1 de ellos 92 ml de benceno seco. A uno de los frascos se añaden también 1,5 ml de  $\text{POCl}_3$ .

Los frascos se sacuden a  $20^\circ\text{C}$  durante media hora y después se dejan en reposo durante la noche. A continuación se transfieren a una máquina giratoria de frascos donde se calientan a  $80^\circ\text{C}$  con mezclado del contenido de los mismos. Al cabo de 4 horas, se retiran los frascos y se dejan enfriar.

Unos reactores de 1 galón (3,78 litros) se cargan con hexano, se purgan con nitrógeno y se presurizan ligeramente con propileno comercial de una pureza del 92 %. Se añaden 10 milimoles de cloruro de dietilaluminio seguidos de porciones de 5 ml de las suspensiones del catalizador. Los reactores se calientan y presurizan con propileno a  $85^\circ\text{C}$  y 105 psig ( $7,35 \text{ kg/cm}^2$ ). La reacción se interrumpe al cabo de una hora y el contenido total de polímero se recupera por destilación con arrastre de vapor de las suspensiones.

Los rendimientos son iguales a 280 g aproximadamente, dentro de los errores experimentales, pero el catalizador no tratado da un polímero isotáctico al 89,5 % mientras que el catalizador tratado da un polímero isotáctico al 96 %.

#### EJEMPLO 35

Un molino de bolas se carga con 72 g de  $\text{TiCl}_3$  grado A y 36 g de alúmina activada que ha sido calcinada a  $800^\circ\text{C}$ . La alúmina se impregna con 5,4 ml de  $\text{POCl}_3$  antes de cargarla. La mezcla se muele intensamente durante 4 horas, después se añaden 400 ml de hexano seco y se continúa moliendo brevemente para suspender la carga.

Con 1 g del  $\text{TiCl}_3$  tratado y 10 milimoles de DEAC (cloruro de dietilaluminio), se obtienen 294 g de polímero isotáctico al 95,7 % bajo las condiciones del Ejemplo 34.

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la modificación del componente  
triclорuro de titanio de un catalizador Ziegler, que consis-  
te en hacer reaccionar el triclорuro de titanio con un com-  
puesto de fósforo seleccionado entre un haluro de fósforo y  
un oxihaluro de fósforo, efectuándose la reacción en ausencia  
del componente organoaluminico.

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
la reacción se efectúa mediante co-molienda del triclорuro de  
titanio con el compuesto de fósforo.

15 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2,  
donde el triclорuro de titanio es molido a bolas con el com-  
puesto de fósforo.

4. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-  
tes reivindicaciones, donde la reacción se lleva a cabo en  
un líquido orgánico como medio dispersante.

20 5. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-  
tes reivindicaciones, donde la reacción se lleva a cabo a una  
temperatura comprendida entre 0°C y +150°C.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde  
la temperatura es de 60° a 100°C.

25 7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes  
reivindicaciones, donde la reacción se lleva a cabo durante  
un periodo de 4 horas como mínimo.

30 8. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-  
tes reivindicaciones, donde el triclорuro de titanio emplea-  
do es un complejo de triclорuro de titanio-triclорuro de  
aluminio.

1           9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el complejo es de fórmula  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ .

5           10. Un procedimiento según las Reivindicaciones 8 o 9, donde el tricloruro de titanio empleado es tricloruro de titanio 8.

11 Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el compuesto de fósforo es tricloruro de fósforo u oxitricloruro de fósforo.

10           12 Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la relación atómica de fósforo a titanio utilizados en la reacción es de 0,01:1 a 0,5:1.

15           13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACION DEL COMPONENTE TRICLORURO DE TITANIO DE UN CATALIZADOR ZIEGLER.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 28 de Junio de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.D.



20

22

30