

PATENTE DE INVENCION
ICI CASE Po.26633/26895-SPAIN.

e08F

432606

CONCEDIDA

14 OCT. 1976

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR MONOMEROS OLEFINICOS

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

La presente invención se relaciona con la polimerización de monómeros olefinicos, así como con catalizadores útiles en dicha polimerización.

Según la presente invención se proporciona un catalizador para la polimerización de olefinas que com-

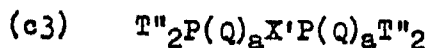
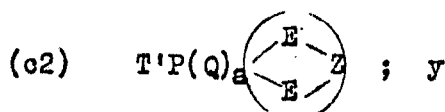
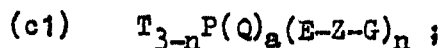
5

prende:

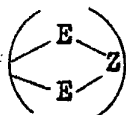
(a) un componente sólido que contiene $TiCl_3$ que posee un área superficial específica de como mínimo 50 metros²/gm,

(b) por lo menos un compuesto organometálico de aluminio o de un metal de no transición de los grupos IA ó IIA, y

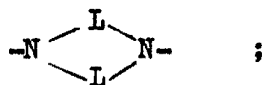
(c) por lo menos un compuesto de fósforo elegido entre los materiales de fórmulas:



en donde cada T es, independientemente, halógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo $-NT'''_2$ ó $-OT'''$ o un grupo heterocíclico; T' es T o un grupo (E-Z-G); T'' es T' ó ambos grupos T'', unidos al mismo átomo de P, forman conjuntamente un grupo:



T''' es un grupo hidrocarbilo; X' es $-O-$, $-NT'''-$, $-E(CH_2)_mE-$ ó



T''' es hidrógeno ó T'''; L es un radical hidrocarbilo divalente y cada L puede ser igual o diferente; cada E, igual o diferente, es $-O-$, $-S-$ ó $-NT'''-$; G es $-OT'''$, $-ST'''-$, $-NT'''_2$, $-PT'''_2$ o un sistema de anillo heterocíclico en donde el heteroátomo es oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo; Q es un átomo de oxígeno o azufre; Z es un radical hidrocarbilo divalente de modo

que E y G o E y F no estén separados por más de 3 átomos de carbono; cada a es, independientemente, 0 ó 1; m es un entero positivo y n es 1, 2 ó 3.

El catalizador incluye también preferiblemente un polieno sustituido o insustituido, por ejemplo polienos cíclicos tales como cicloheptatrieno, ciclooctatrieno o ciclooctatetraeno.

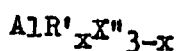
El componente sólido que contiene $TiCl_3$, que de aquí en adelante se denominará simplemente " $TiCl_3$ ", tiene un elevado área superficial específico y con preferencia es de por lo menos $75 \text{ m}^2/\text{g}$, pudiendo ser convenientemente de por lo menos $100 \text{ m}^2/\text{g}$, obteniéndose resultados particularmente útiles cuando el área superficial específica es de 150 hasta $200 \text{ m}^2/\text{g}$. El término "área superficial específica" como aquí se utiliza, es el área superficial de 1 gramo de $TiCl_3$ sólido, habiendo sido medida el área superficial utilizando la técnica de BS 4359/1. Las partículas de $TiCl_3$ pueden tener una elevada porosidad, por ejemplo de aproximadamente $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ o superior. El término "porosidad" como aquí se utiliza, es el volumen de poro de los poros de diámetro inferior a 300 \AA , medido por adsorción de nitrógeno utilizando la técnica descrita en "Advances in Catalysis", (1957), Vol. IX, páginas 143-154. El diámetro de partículas puede ser de 5 a 100 micras. Normalmente, las partículas están formadas por micropartículas que tienen un diámetro de $0,05$ a 1 micra. Las micropartículas tienen un gran volumen de poro que contribuye a la porosidad global de las partículas, mientras que el espacio entre las micropartículas contribuye solo a una proporción relativamente menor de la porosidad total de las partículas. La densidad de las partículas de $TiCl_3$ es normalmente de por lo menos $0,6 \text{ g/cm}^3$, y usualmente

de 0,8 a 1,3 g/cc.

5 El componente de $TiCl_3$ del catalizador se prepara convenientemente reduciendo $TiCl_4$ con un compuesto de organoaluminio, separando el sólido reducido del medio de reacción, tratando el sólido reducido con un agente acomplejante, separando cualquier exceso de agente acomplejante, poniendo en contacto el sólido tratado con $TiCl_4$ y aislando el componente $TiCl_3$ resultante.

10 Las diversas etapas de la preparación del $TiCl_3$ se efectúan preferiblemente en presencia de un diluyente hidrocarbonado, inerte, adecuado, que convenientemente es un hidrocarburo alifático o cicloalifático, tal como hexano, decano o dodecano.

15 El compuesto de organoaluminio empleado es convenientemente un alquilaluminio de fórmula:



en la que R' es un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono; $X^{n'}$ es un átomo de halógeno; y x es un número tal que $0 < x \leq 3$.

20 Es preferible que x sea de 1,5 hasta 2,5, en especial de 1,5 hasta 2. La reacción entre el $TiCl_4$ y el compuesto de organoaluminio se efectúa preferiblemente mezclando el $TiCl_4$ y el compuesto de organoaluminio a una temperatura relativamente baja, inferior a unos $20^\circ C$, muy convenientemente a $0^\circ C$. El tiempo de mezclado de los componentes será una función de las condiciones de reacción y de los reactantes empleados, pero pueden utilizarse tiempos de 30 minutos a 16 horas, preferiblemente de 2 a 10 horas. Cuando el compuesto de organoaluminio es un haluro de dialquilaluminio, o un material que incluye un haluro de dialquilaluminio, se prefiere utilizar de

25

0,6 hasta 1,5 moles, por ejemplo 1 mol, del haluro de dialquil-
aluminio por cada mol de tetracloruro de titanio. Una vez ter-
minada la adición del compuesto de organoaluminio, la mezcla
de reacción, que contiene el $TiCl_3$ formado, se puede calentar
5 durante un periodo de tiempo, normalmente de hasta 4 horas, por
ejemplo 1 hora, a una temperatura de 20 hasta 120°C, con pre-
ferencia de 20 hasta 80°C.

El agente acomplejante es uno que se capaz de formar
complejos con uno o más de los componentes del sólido reducido.
10 Agentes acomplejantes típicos son los compuestos orgánicos que
contienen uno o más átomos o grupos que poseen uno o varios
pares electrónicos libres capaces de co-ordinación con uno de
los constituyentes del sólido reducido. Dichos compuestos in-
cluyen convenientemente un elemento no metálico del grupo V ó
15 VI de la Tabla Periódica, por ejemplo éteres, tioéteres, tioles,
fosfinas y aminas. Es particularmente preferible utilizar, como
agentes acomplejantes, éteres, tioéteres y tioles de fórmulas:



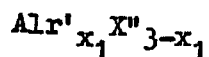
en donde R'' y R''' , iguales o diferentes, son grupos hidrocarbilo
20 que tienen de 1 a 15 átomos de carbono. Se ha encontrado que
los éteres, especialmente aquellos en donde cada grupo hidrocarbilo
es un grupo alquilo con 4 a 10 átomos de carbono, o parti-
cularmente con 4 a 6 átomos de carbono, tal como éter di-n-bu-
tílico o éter di-iso-amílico, proporcionan formas de $TiCl_3$ par-
25 ticularmente útiles. La cantidad de agente acomplejante emplea-
do será una función del compuesto particular usado pero, en ge-
neral, por cada mol de $TiCl_3$ que esté presente en el sólido re-
ducido, se utilizarán por lo menos 0,4 moles, con preferencia
0,8 moles, por ejemplo 1 mol, del agente acomplejante. Es posi-

ble emplear grandes proporciones del agente acomplejante, pero no se consiguen mejoras significativas en las propiedades del catalizador utilizando proporciones superiores a 3 moles de agente acomplejante por cada mol de $TiCl_3$.

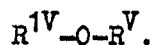
5 El sólido tratado se pone en contacto finalmente con $TiCl_4$, efectuándose este contacto a una temperatura de hasta $100^{\circ}C$, particularmente de 40 hasta $80^{\circ}C$. El contacto con $TiCl_4$ se puede realizar en $TiCl_4$ puro o en una solución de $TiCl_4$ en un medio hidrocarbonado, siendo preferiblemente la concentra-
10 ción de $TiCl_4$ de 20 hasta 40 % en volúmen.

La cantidad de $TiCl_4$ empleado deberá ser de por lo menos 0,1 moles y con preferencia de por lo menos 1 mol, por cada mol de $TiCl_3$ presente en el sólido tratado. La reacción del sólido tratado con el $TiCl_4$ es una función de la temperatu-
15 ra de contacto y de la cantidad y concentración de $TiCl_4$, pero en general dura entre 30 minutos y 4 horas, con preferencia de 1 a 3 horas.

Por lo tanto, se prepara una forma preferida de $TiCl_3$ mezclando conjuntamente $TiCl_4$ y un compuesto de organoaluminio de fórmula:
20



a una temperatura no superior a $20^{\circ}C$, tras lo cual la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 20 hasta $80^{\circ}C$, se separa el sólido reducido del medio de reacción, se trata el
25 sólido reducido con un éter de fórmula:



se separa cualquier exceso de éter, se pone en contacto el sólido tratado con $TiCl_4$ y se aísla el componente $TiCl_3$ resultante, efectuándose todas las etapas en presencia de un diluyente hi-

drocarbonado inerte; en cuyas fórmulas R' es un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono; X'' es un átomo de halógeno; R^{IV} y R^V, iguales o diferentes, son grupos alquilo con 4 a 6 átomos de carbono; y x₁ es de 1,5 hasta 2.

5

Podrá apreciarse que el TiCl₃, preparado según el procedimiento anterior, no es tricloruro de titanio puro sino que también incluye otros materiales acomplejados con el tricloruro de titanio, incluyendo dichos otros materiales haluros de aluminio y haluros de hidrocarbilaraluminio y cantidades residuales del agente acomplejante.

10

El compuesto organometálico, que es el componente b) del catalizador puede ser un reactivo de Grignard que prácticamente está libre de éter, o Mg(C₆H₅)₂. Alternativamente, el compuesto organometálico puede ser un complejo de un compuesto de organoaluminio y un compuesto organometálico de un metal de los grupos IA ó IIA tal como, por ejemplo, Mg(AlEt₄)₂ o un tetraalquil-litio-aluminio. Es preferible utilizar un compuesto de organoaluminio tal como un sulfato de hidrocarbilaraluminio o un hidrocarbilar-oxihidrocarbilar-aluminio o particularmente un compuesto de organoaluminio de fórmula:

15

20



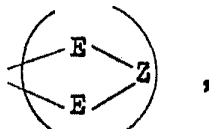
en la que R es un grupo hidrocarbilo y X es un grupo hidrocarbilo o un átomo de hidrógeno o de halógeno.

25

Si se desea, se puede emplear una mezcla de los compuestos de organoaluminio, tal como una mezcla de trihidrocarbilaraluminio y un haluro de dihidrocarbilaraluminio, por ejemplo una mezcla de trietilaluminio y cloruro de dietilaluminio. Muy convenientemente, el componente b) del catalizador es un compuesto libre de halógeno, particularmente un compuesto de

trihidrocarbilaraluminio, tal como un trialquilaluminio, por ejemplo trietilaluminio.

En los compuestos de fósforo, que constituyen el componente c) del catalizador, los grupos T y T'' unidos a un átomo de fósforo determinado, son convenientemente iguales. En el compuesto (c3) es particularmente conveniente que todos los grupos T'' sean iguales. Los grupos T, T' y T'' pueden ser grupos alquilamino -NT₂'' en donde T'' es un grupo alquilo tal como metilo o etilo. Alternativamente, los grupos T, T' y T'' pueden ser grupos heterocíclicos tales como piridilo, pirrolilo, pirrolidilo o piperidilo y pueden estar unidos al átomo de fósforo a través de un átomo de carbono o nitrógeno. Si T' ó T'' es un grupo (E-Z-G), éste puede ser un grupo derivado, por ejemplo, de un hidroxietér, una alcanolamina N,N-sustituída, una diamina N,N,N'-sustituída o un grupo aminotiol N,N-sustituído, y G se puede derivar de un compuesto heterocíclico tal como piridina, quinolina, isoquinolina, etc. Si ambos grupos T'', unidos al mismo átomo de fósforo, forman conjuntamente un grupo



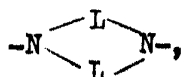
éste puede ser el residuo divalente de un glicol, un aminoalcohol N-sustituído, una diamina N,N'-sustituída o un aminotiol N-sustituído. En los compuestos (c1) y (c2) es preferible que a sea 1 y que el grupo Q sea oxígeno. Convenientemente, pero no necesariamente, en los compuestos (c3) el valor de cada a es el mismo, es decir ambos son cero o preferiblemente uno, y similarmente es preferible que ambos grupos Q sean iguales y representen oxígeno.

En el compuesto (c2), es preferible que por lo menos uno de los grupos E sea $-NT'''-$. Si a es cero, es decir cuando el fósforo es trivalente, es preferible que el grupo T' sea (E-Z-G).

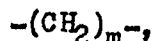
5 En el compuesto (c3), el grupo X' se puede derivar de una monoamina o de una diamina acíclica o cíclica. Si el grupo X' es del tipo



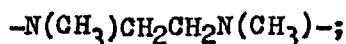
10 el grupo T''' es preferiblemente un grupo hidrocarbilo tal como metilo y m es preferiblemente 2 ó 3. Si el grupo X' es del tipo



es preferible que los grupos L sean ambos iguales y representen grupos alquilenos del tipo



15 particularmente grupos etileno cuando X' se deriva de piperazina. Se han obtenido sistemas de polimerización satisfactorios utilizando como compuesto de fósforo (c3), materiales en los cuales el grupo X' es

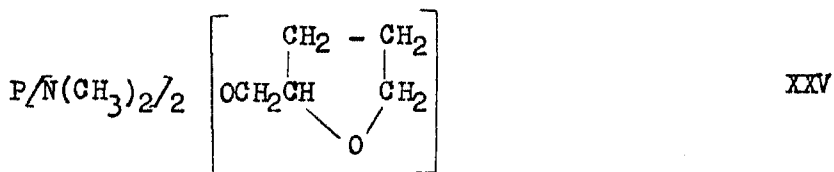
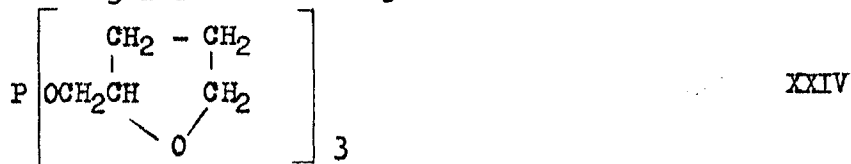
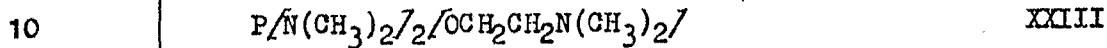
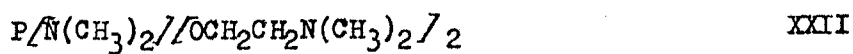
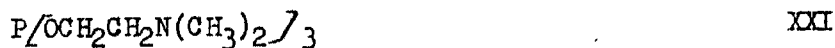
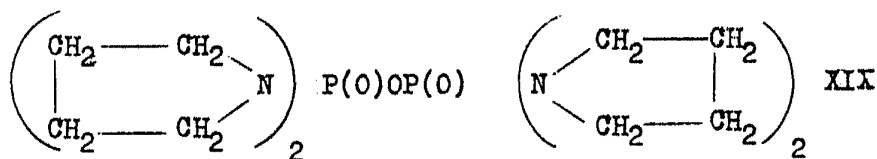
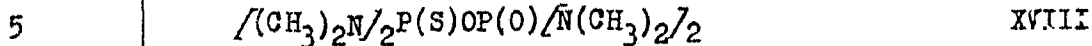
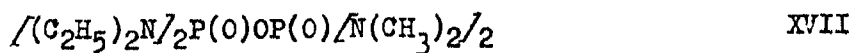
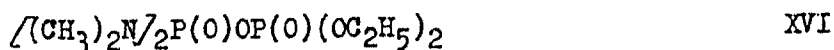
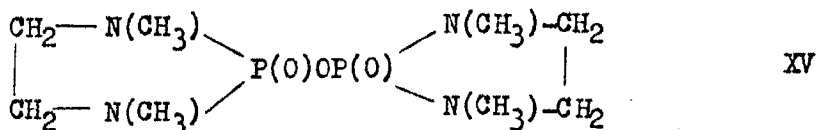
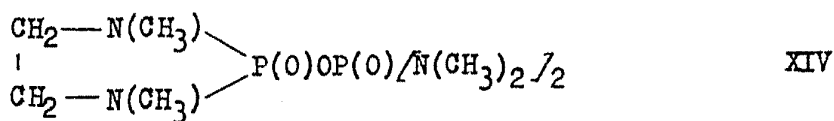


En el compuesto (c3), cuando cada a es cero, es preferible que X' se derive de una diamina acíclica ó cíclica o que por lo menos una T'' sea un grupo (E-Z-G).

25 Compuestos de fósforo que pueden ser empleados como tercer componente del catalizador, incluyen los compuestos

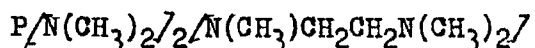
de las fórmulas I a XXVIII:

- | | | |
|----|---|------|
| | $\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{N/}_2\text{P(O)N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_2$ | I |
| | $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NP(O)/N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_2 \text{ /}_2$ | II |
| | $\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{N/}_2\text{P(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_2$ | III |
| 5 | $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NP(O)/OCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)}_2 \text{ /}_2$ | IV |
| | $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NP(O)} \begin{cases} \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \\ \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \end{cases}$ | V |
| | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP(O)} \begin{cases} \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \\ \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \end{cases}$ | VI |
| | $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NP(O)} \begin{cases} \text{O — CH}_2 \\ \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \end{cases}$ | VII |
| | $\text{ClP(O)} \begin{cases} \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \\ \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \end{cases}$ | VIII |
| 10 | $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)} \begin{cases} \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \\ \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \end{cases}$ | IX |
| | $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)P(O)} \begin{cases} \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \\ \text{N(CH}_3\text{) — CH}_2 \end{cases}$ | X |
| | $\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{N/}_2\text{P(O)N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)P(O)/N(CH}_3\text{)}_2\text{]}_2$ | XI |
| | $\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{N/}_2\text{P(O)N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{cases} \text{NP(O)/N(CH}_3\text{)}_2\text{]}_2$ | XII |
| | $\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{N/}_2\text{P(O)OP(O)/N(CH}_3\text{)}_2\text{]}_2$ | XIII |





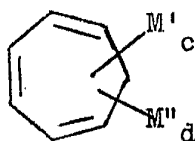
XXVII



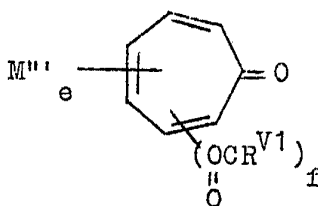
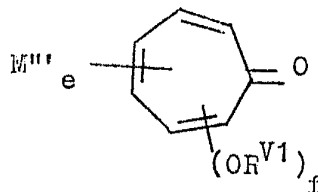
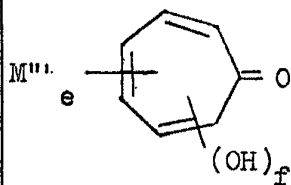
XXVIII

Es preferible utilizar los compuestos de fórmulas I a XIX y compuestos particularmente preferidos son los de fórmulas I, V y XIII.

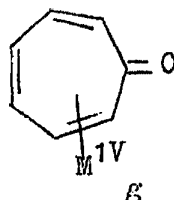
Los catalizadores según la presente invención son de una elevada actividad de polimerización y estereoespecificidad. Además de los tres componentes a), b) y c), el catalizador incluye también preferiblemente un polieno sustituido o insustituido, cuya presencia proporciona una mejora adicional en las características de polimerización del sistema catalítico. El polieno puede ser un polieno acíclico tal como 3-metil-heptatrieno-(1,4,6) ó un polieno cíclico tal como ciclooctatrieno, ciclooctatetraeno o particularmente cicloheptatrieno, o puede ser un derivado de tales polienos. Dichos derivados pueden estar sustituidos con grupos alquilo o alcoxi, como en metilcicloheptatrieno, dimetilciclooctatetraeno y metoxicicloheptatrieno, o pueden ser sales de tropilio, complejos de tropilio, compuestos del tipo



tropolona y sus derivados del tipo



o troponas de fórmula



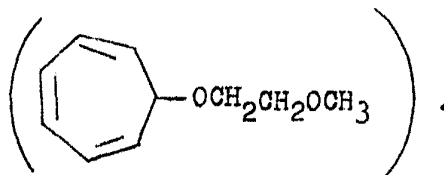
5 en donde M' es hidrógeno, halógeno o un grupo hidrocarbilo, en particular un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo aralquilo o alcarilo en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un anillo bencénico condensado que tiene 2 átomos de carbono en común con el anillo cicloheptatrieno; M'' es un grupo monovalente que contiene por lo menos uno de los elementos N, S u O;

10 M''' es un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, halógeno ó M'' ; M'^{IV} es igual que M' y/o M'' ; R^{VI} es un grupo hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono, que puede estar sustituido con un grupo alcoxi- ó un grupo hidrocarbilo-amino; c y d son enteros en donde $c + d \leq 7$ y normalmente 2 ó

15 menos, particularmente uno; e y f son enteros en donde $e + f \leq 6$; y g es un entero en donde $g \leq 6$.

Las sales de tropilio y complejos de tropilio son sales de cicloheptatrieno que pueden prepararse por el proceso descrito en Dokl. akad. Nauk, USSR, 113, página 339

20 (1.957). Podrá apreciarse que existen muchos derivados del tipo descrito incluyendo, por ejemplo, los metoxietiltropil-eter



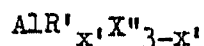
25 Las proporciones de los diversos componentes catalíticos se pueden variar ampliamente en función de los ma-

5 teriales empleados y de las concentraciones absolutas de los
componentes. Sin embargo, en general, por cada proporción
molecular de $TiCl_3$, que consiste en el componente a) del ca-
talizador, pueden estar presentes de 0,1 hasta 20 proporcio-
nes moleculares de componente b) y de 0,01 a 10 proporcio-
nes moleculares de componente c), no siendo superior la can-
tidad de componente c) a la cantidad de componente b). En
particular se prefiere utilizar de 0,5 hasta 15, especial-
mente de 1 hasta 8 proporciones moleculares de componente
10 b) y de 0,05 hasta 5 y especialmente de 0,2 hasta 2 propor-
ciones moleculares de componente c).

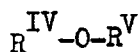
Si el catalizador incluye también un polieno, las
proporciones moleculares del polieno más el compuesto de fós-
foro que es el componente c), deberán ser preferiblemente,
15 en total, inferiores a las proporciones moleculares del com-
ponente b) (el compuesto de organoaluminio) que está presen-
te en el catalizador. Por cada mol de componente b), el núme-
ro de moles del polieno es convenientemente del orden de 0,01
hasta 1, especialmente de 0,05 hasta 0,5, por ejemplo 0,2.

20 Un catalizador preferido dentro de la presente
invención, comprende:

a) Una proporción molecular de un componente que
contiene $TiCl_3$ sólido, que es el producto de mezclar conjun-
tamente $TiCl_4$ y un compuesto de organoaluminio de fórmula:



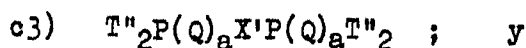
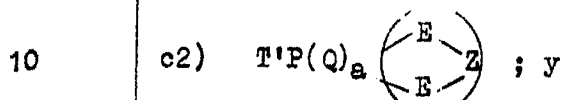
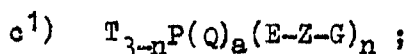
25 a una temperatura no superior a $20^\circ C$, calentar en la mezcla
de reacción a una temperatura de 20 hasta $80^\circ C$, separar el
sólido reducido del medio de reacción, tratar el sólido re-
ducido con un éter de fórmula



separar cualquier exceso de éter, poner en contacto el sólido tratado con $TiCl_4$ y aislar el componente $TiCl_3$ resultante, efectuándose todas las etapas en presencia de un diluyente hidrocarbonado inerte;

5 b) de 0,1 hasta 20 proporciones moleculares de un compuesto de trihidrocarbilaruminio;

c) de 0,1 hasta 10 proporciones moleculares de un compuesto de fósforo elegido entre los materiales de fórmula:



15 d) de 0,01 hasta 1 proporción molecular, por cada mol del componente b), de un polieno sustituido o insustituido, consistente en ciclooctatetraeno, ciclooctatrieno o cicloheptatrieno o derivados alquílicos o alcoxílicos de los mismos; y en donde la cantidad total en moles de componente c) y d) no excede de la cantidad en moles de componente b) y en donde E, G, R', Q, T, T'', X', X'', Z, a, n y x' se definen como anteriormente.

20 Los catalizadores de la presente invención son particularmente adecuados para la polimerización y copolimerización de mono- α -olefinas.

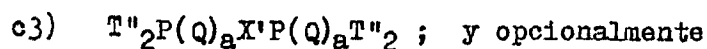
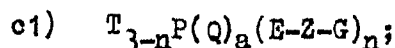
25 Así, según otro aspecto de la presente invención, se pone en contacto una mono- α -olefina, o una mezcla de por lo menos una mono- α -olefina y etileno, con un catalizador de polimerización que comprende:

a) Un componente que contiene $TiCl_3$ sólido que posee un área superficial específica de como mínimo $50 \text{ m}^2/\text{gramo}$;

b) Por lo menos un compuesto de organoaluminio de fórmula:



c) Por lo menos un compuesto de fósforo elegido entre los materiales de fórmulas:



d) un polieno cíclico sustituido o insustituido; en donde E, G, R, Q, T, T', T'', X, X', Z, a, y n se definen como anteriormente.

Cualquier monómero de mono- α -olefina que sea capaz de polimerizarse utilizando un catalizador Ziegler, se puede polimerizar por el proceso de la presente invención. Tales monómeros que pueden ser polimerizados por el presente proceso incluyen buteno-1 y 4-metilpenteno-1 y particularmente propileno. Las olefinas se pueden copolimerizar bien conjuntamente o bien con etileno y dicha copolimerización se realiza convenientemente empleando un proceso de polimerización secuencial como se describe en las Patentes británicas 970.478, 970.479 y 1.014.944.

Se ha encontrado ahora que el proceso de la presente invención se puede emplear para la polimerización de propileno, para dar un rendimiento elevado de polímero con respecto a la cantidad de catalizador empleado y también una proporción relativamente baja del polímero soluble indeseable.

Como se ha indicado, los catalizadores según la pre-

sente invención se pueden utilizar para preparar una gran proporción de polímero mediante el uso de una pequeña cantidad de catalizador. Es bien conocido que los catalizadores del tipo "Ziegler" son susceptibles a los efectos de las impurezas y la actividad y estereoespecificidad de tales catalizadores puede ser afectada de un modo detrimental por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, particularmente oxígeno y compuestos polares tal como agua y alcohol en el monómero y/o diluyente cuando se utilizan. Así, para la polimerización de monómeros olefínicos utilizando catalizadores Ziegler, es conocido emplear monómeros y diluyentes puros. Sin embargo, cuando se utilizan los catalizadores según la invención, éstos pueden ser empleados en proporciones más pequeñas que el catalizador de tipo Ziegler convencional y, en consecuencia, son más susceptibles a cualquiera de las impurezas presentes en el sistema. Por lo tanto, para utilizarse con el catalizador de la presente invención, es preferible que los monómeros y los diluyentes, que son de una pureza comercial normal, sean sometidos a un proceso de purificación adicional.

Se puede emplear cualquier tratamiento de purificación adecuado, pudiéndose realizar éste, si se desea, en más de una etapa. La purificación particular empleada será una función de la pureza de los materiales de partida.

Se puede conseguir una pureza satisfactoria, en la mayoría de los casos, pasando el monómero (y el diluyente si se emplea) a través de un lecho de un material que sea capaz de absorber las impurezas del monómero o diluyente, por ejemplo como se describe en las Patentes británicas Nos. 1.111.493 y 1.226.659.

Utilizando los catalizadores según la invención, la

polimerización se puede efectuar en presencia o ausencia de un diluyente inerte, tal como un hidrocarburo parafínico adecuadamente purificado. Si no se utiliza un diluyente, distinto al empleado para introducir el catalizador en el recipiente de polimerización, la polimerización se puede efectuar en fase líquida utilizando monómero líquido en exceso como medio de suspensión para el catalizador y producto polimérico. Si el monómero se emplea en fase gaseosa, la polimerización se puede realizar utilizando cualquier técnica adecuada para efectuar una reacción gas/sólido, tal como un sistema reactor de lecho fluidificado.

La polimerización se puede efectuar discontinua o continuamente. Los componentes catalíticos se pueden introducir en el recipiente de polimerización por separado pero puede ser preferible, particularmente si la polimerización se efectúa continuamente, mezclar conjuntamente todos los componentes catalíticos antes de introducirlos en el reactor de polimerización. Alternativamente, al comienzo de la polimerización no se añade la totalidad del catalizador. Así, se puede añadir una proporción del catalizador para iniciar la polimerización y añadirse cantidades adicionales de uno o más de los componentes catalíticos, en uno o más momentos, durante la polimerización. Convenientemente, para iniciar la polimerización se añade por lo menos el 25 % de cada componente catalítico, añadiéndose los restantes componentes catalíticos durante la polimerización. Puesto que la alimentación de una lechada de $TiCl_3$ puede ser inconveniente, es preferible que se añada la totalidad del $TiCl_3$, junto con algunos de los otros componentes catalíticos, para iniciar la polimerización y añadir el resto de los otros componentes catalíticos durante la polimerización.

Es deseable que en cualquier mezclado de los componentes catalíticos, no se permita el contacto del componente $TiCl_3$ con el compuesto de fósforo, componente c), en ausencia del compuesto de organoaluminio, componente b) del catalizador.

5 Es preferible que en el componente c), la a o cada a tenga un valor de 1 y en especial se prefiere utilizar compuestos de fórmulas I, V ó XIII.

La polimerización se puede efectuar en presencia de un agente de transferencia de cadenas, tal como hidrógeno o dialquil-zinc, para controlar el peso molecular del producto formado.

10 Utilizando los catalizadores según la invención, particularmente los catalizadores que incluyen un polieno cíclico, se ha podido polimerizar propileno para obtener un buen rendimiento, con respecto a la cantidad de catalizador empleado, de un polímero que tiene un elevado módulo de flexión que, en ciertos casos, puede ser tan elevado como el de los polímeros de propileno disponibles en el comercio que han sido obtenidos en un rendimiento inferior y donde es necesario la realización de una etapa de separación del catalizador.

15 Por lo tanto, y según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero de propileno en donde los contenidos en titanio y halógeno del polímero, derivados del catalizador residual en el polímero, son respectivamente no superiores a 60 partes por millón en peso y no superiores a 250 partes por millón en peso (ppm), siendo el módulo de flexión del polímero de por lo menos un GN/m^2 , y siendo dicho polímero el producto directo de la polimerización.

30 El módulo de flexión del polímero es el módulo medido por el aparato descrito en Polymer Age, Marzo 1970, pági-

nas 57 y 58 a una deformación del 1 % después de 60 segundos a 23°C y una humedad relativa del 50 %, empleando una tira de ensayo como se describe en los ejemplos 1 a 6.

5 El contenido en halógeno del polímero estará predominantemente o exclusivamente en forma de cloro combinado y el contenido en cloro es con preferencia inferior a 200 ppm, particularmente inferior a 150 ppm, normalmente de 100 hasta 200 ppm.

10 El contenido en titanio es con preferencia inferior a 55 ppm y normalmente es del orden de 20 hasta 55 ppm.

El contenido en titanio y cloro del polímero, se puede determinar mediante cualquier técnica analítica adecuada, y se ha encontrado que la espectrometría de fluorescencia por rayos X es una técnica de análisis particularmente conveniente.

15 En general, los polímeros según la presente invención, en particular los homopolímeros de propileno, cuando se conforman en tiras de ensayo, tienen un módulo de flexión superior a $1,10 \text{ GN/m}^2$, normalmente de por lo menos $1,15 \text{ GN/m}^2$. Los polímeros preferidos tienen un módulo de flexión de por lo menos $1,20 \text{ GN/m}^2$ y los polímeros particularmente preferidos tienen un 20 módulo de por lo menos $1,30 \text{ GN/m}^2$ y especialmente de por lo menos $1,40 \text{ GN/m}^2$, por ejemplo tan elevado como $1,45 \text{ GN/m}^2$. Así, los homopolímeros de propileno según la invención tienen un módulo de flexión del orden de 1 hasta 1,5 o más, GN/m^2 .

25 Los polímeros de propileno según la invención son el producto directo de la polimerización y se obtienen sin someter el polímero a cualquier tratamiento para separar o bien los residuos catalíticos o bien materiales poliméricos indeseables tales como polímeros atácticos, polímeros de baja cristalinidad o polímeros cristalinos de bajo peso molecular, del 30

producto de polimerización. A pesar de que los polímeros de la presente invención se obtienen sin que sea necesario realizar un proceso de extracción, el módulo de flexión se puede incrementar por extracción con un disolvente adecuado. Si bien es posible utilizar un hidrocarburo alifático de elevado punto de ebullición tal como heptano, para dicha extracción, se ha encontrado que la extracción con disolventes de bajo punto de ebullición, que extractan solo una pequeña proporción, normalmente entre 2 y 4 % en peso del polímero, pueden producir un incremento significativo en el módulo del polímero. Así, por extracción de 3,7 % en peso de un polímero utilizando éter dietílico, el módulo de flexión incrementa desde 1,22 GN/m² a 1,44 GN/m².

Los polímeros según la invención tienen un elevado peso molecular, tal y como se indica por el índice de flujo en fundido medido según el método de ensayo ASTM D 1238-70, utilizando la condición N (es decir, una temperatura de 190°C y un peso de 10 kg). Los polímeros según la invención tienen un índice de flujo en fundido inferior a 200. Los polímeros preferidos tienen un índice de flujo en fundido inferior a 100, particularmente inferior a 50, por ejemplo entre 5 y 50.

Los polímeros de propileno según la invención se encuentran en forma de polvo y éste tiene normalmente partículas que prácticamente son todas de un tamaño de 400 a 1.200 micras y la proporción principal de las mismas, es decir por lo menos el 50 % y en algunos casos 90 % o más, en peso, son del orden de 500 a 850 micras. El polvo se puede utilizar directamente o se puede someter a un proceso de extrusión para formar tubos que son cortados en gránulos. El polímero, bien en forma de polvo o de gránulos, se puede utilizar, de forma

conocida, para la producción de artículos moldeados por inyección ó artículos extruidos, u otros productos.

A continuación se describirán tales aspectos de la invención con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales son ilustrativos de la invención. En todos los ejemplos, el area superficial del componente que contiene tricloruro de titanio, fue de por lo menos 50 m²/g.

EJEMPLOS 1 a 7

Preparación del componente que contiene TiCl₃

1) Reacción de TiCl₄ con el compuesto de organo aluminio

Se introducen 770 ml de un diluyente hidrocarbonado que comprende una mezcla de isómeros C₁₂ (principalmente pentametilheptano) y 385 ml de TiCl₄, bajo una atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de reacción de 5 litros y se agita a 250 rpm. La solución de TiCl₄ en el diluyente se enfría a 0°C. Durante un periodo de 8 horas, una solución al 25 % en peso de sesquicloruro de etil aluminio (que contiene iguales proporciones molares de dicloruro de etil aluminio y monocloruro de dietil aluminio) en el mismo diluyente, se añade al reactor mientras se agita y se mantiene la temperatura en 0°C. Se añade suficiente solución de sesquicloruro para proporcionar 0,9 moles de monocloruro de dietil aluminio por cada mol de TiCl₄.

Una vez terminada la adición de la solución de sesquicloruro . etil aluminio, el medio de reacción, que consiste en una suspensión de partículas finas, a 0°C, se agita durante 2 horas. El producto de reacción sólido, un material de color marrón, se separa de la fase líquida por filtración.

2) Tratamiento del producto de reacción sólido con un agente acomplejante.

Una cantidad del producto sólido obtenido en la primera etapa y que comprende 1,68 moles de $TiCl_3$, se agita a $35^{\circ}C$ durante 1 hora, con una solución consistente en 2.230 ml de hexano y 336 ml de éter diisoamílico.

5 El material sólido resultante se separa de la fase líquida sin lavado.

3) Reacción del sólido obtenido en la etapa 2) con $TiCl_4$

10 El sólido de la etapa 2) se suspende en una solución de 662 ml de hexano y 442 ml de $TiCl_4$ y se agita durante 2 horas a $65^{\circ}C$. La fase líquida se separa y el producto sólido resultante, el (complejo catalítico sólido), se lava 4 veces con 1 litro de hexano a $25^{\circ}C$ y luego una vez con un litro de hexano a $65^{\circ}C$. El complejo catalítico sólido se separa del hexano y se seca con nitrógeno seco puro.

15 4) Propiedades del complejo catalítico sólido.

El área superficial específica del material obtenido en la forma descrita, resulta ser de $109 \text{ m}^2/\text{g}$. El complejo catalítico sólido se utiliza entonces para polimerizar propileno como se indica a continuación detalladamente.

20 Polimerización de propileno

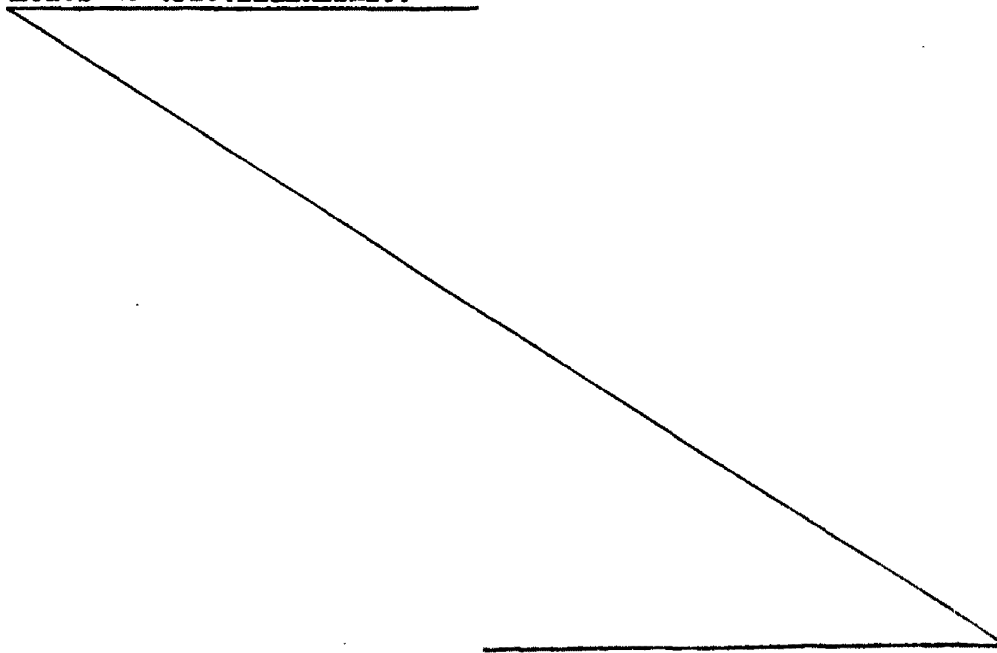
La polimerización se efectúa utilizando propileno que ha sido purificado pasando propileno gaseoso a través de una columna (de 75 mm. de diámetro y de 0,9 m de longitud) que contiene gránulos de 1,6 mm de alúmina Alcoa F1 a $50-60^{\circ}C$,
25 y entonces a través de una columna similar que contiene catalizador BTS (óxido cúprico reducido a cobre metálico finamente dividido sobre un soporte de óxido de magnesio) a $40-50^{\circ}C$, condensando el gas de salida y pasando el propileno líquido a través de 4 columnas (las 4 de 75 mm de diámetro; dos de
30 ellas de 0,9 m de longitud; dos de ellas de 1,8 m de longitud)

a 25°C, conteniendo cada una de ellas nódulos de 1,6 mm de tamices moleculares 3A de Union Carbide.

Este tratamiento reduce el contenido en agua del monómero desde 5-10 ppm en volumen a < 1 ppm en volumen y el contenido en oxígeno desde 1-2 ppm en volumen a < 0,5 ppm en volumen. El nivel de compuestos inertes (nitrógeno, etano, etc.) permanece sin alterar en 0,3 % y el nivel de hidrocarburos insaturados (aleno, metilacetileno, etc.) permanece sin alterar en < 1 ppm.

La polimerización se efectúa en un autoclave de acero inoxidable, de capacidad total 8 litros, acoplado con un agitador de ancla vertical. El autoclave se calienta a 70°C, se evacua y se libera en vacío con propileno. El autoclave se evacua entonces de nuevo y se repite el procedimiento 5 veces. Una solución de trietil aluminio (8 milimoles) en n-heptano (6,5 ml) se mezcla con una base de Lewis y un poliencíclico (cuando se utiliza). Cuando la base de Lewis es octametilpirofosforemida, se añade también 0,84 ml de benceno para disolver la base de Lewis. Esta mezcla se inyecta en el autoclave antes descrito, que contiene gas propileno, a 35°C y 0,14 kg/cm² manométricos. Una suspensión en 1,8 ml de un hidrocarburo inerte de elevado punto de ebullición, de 1 gramo-milimol del tricloruro de titanio preparado anteriormente, se inyecta en el autoclave y a continuación, en el espacio de 5-10 segundos, se añaden 5 litros de propileno líquido, operándose el agitador a 150 rpm. Esta adición de propileno se efectúa permitiendo la transferencia de 5,5 litros de propileno líquido desde una bureta, a 50°C, al autoclave. Se añade hidrógeno (200 gramos-milimoles) y la temperatura del contenido del autoclave se eleva a 65°C en 10 minutos. El hidrógeno es hidró-

geno disponible en el comercio (con una pureza de 99,99 %) que ha sido purificado adicionalmente mediante su paso a través de una columna (20 cm por 1,2 m de longitud) que contiene un material de tamiz molecular (Union Carbide 3A) a 20°C. El hidrógeno se almacena en la columna de tamiz y se extrae según se requiera. La polimerización se deja avanzar a una temperatura de 65°C y una presión de 30,45 kg/cm² manométricos. Se añade más hidrógeno (20 gramo-milimoles en cada ocasión) después de 10, 25, 45, 80 y 120 minutos desde el momento de la primera adición de hidrógeno. Después de polimerizar durante 2 horas y media (3/4 de hora para el ejemplo comparativo A y solo se efectúan las dos primeras adiciones de hidrógeno), el autoclave se ventila durante un periodo de 10 minutos para eliminar el propileno sin polimerizar, obteniéndose un polvo gris de libre fluencia. Las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1. En todos los ejemplos, el catalizador contiene 1 gramo-milimol de TiCl₃ y 8 gramos-milimoles de trietilaluminio.



T A B L A 1

Ejemplo o ejemplo comparativo.	Base de Lewis		Polieno (mM)		Tiempo (horas)	Conversión g/mMol TiCl ₃ (c)
	Tipo (a)	mMol	Tipo (b)	mMol		
A	-	NADA	-	NADA	3/4	1.400
1	OMPA	0,8	CHT	0,8	2½	1.200
2	OMPA	0,8	-	NADA	2½	1.390
3	DDDPO	0,8	CHT	0,8	2½	1.050
4	DDDPO	0,8	-	NADA	2½	1.400
5	PDEPT	0,8	CHT	0,8	2½	1.325
6	PDEPT	0,8	-	NADA	2½	1.305
7	OMPA	0,8	COT	0,8	2½	520

a) OMPA es óctametilpirofosforamida (Fórmula XIII)

DDDPO es 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazo-fosfolidina-2-oxido (Fórmula V)

5 PDEPT es Triamida de ácido N,N,N',N',N"-pentametil-N"-β-dimetilamino-etilfosfórico (Fórmula I)

b) CHT es 1,3,5-cicloheptatrieno

COT es ciclooctatetraeno

10 c) Calculado sobre la cantidad de polímero obtenido y cantidad de TiCl₃ nominalmente usado.

15 A continuación, se determinan las propiedades de los polímeros obtenidos. El módulo de flexión se mide utilizando un aparato de viga en voladizo como se describe en Polymer Age, marzo 1.970, páginas 57 y 58. Se mide la deformación de una tira de ensayo para un esfuerzo del 1 % después de 60 segundos

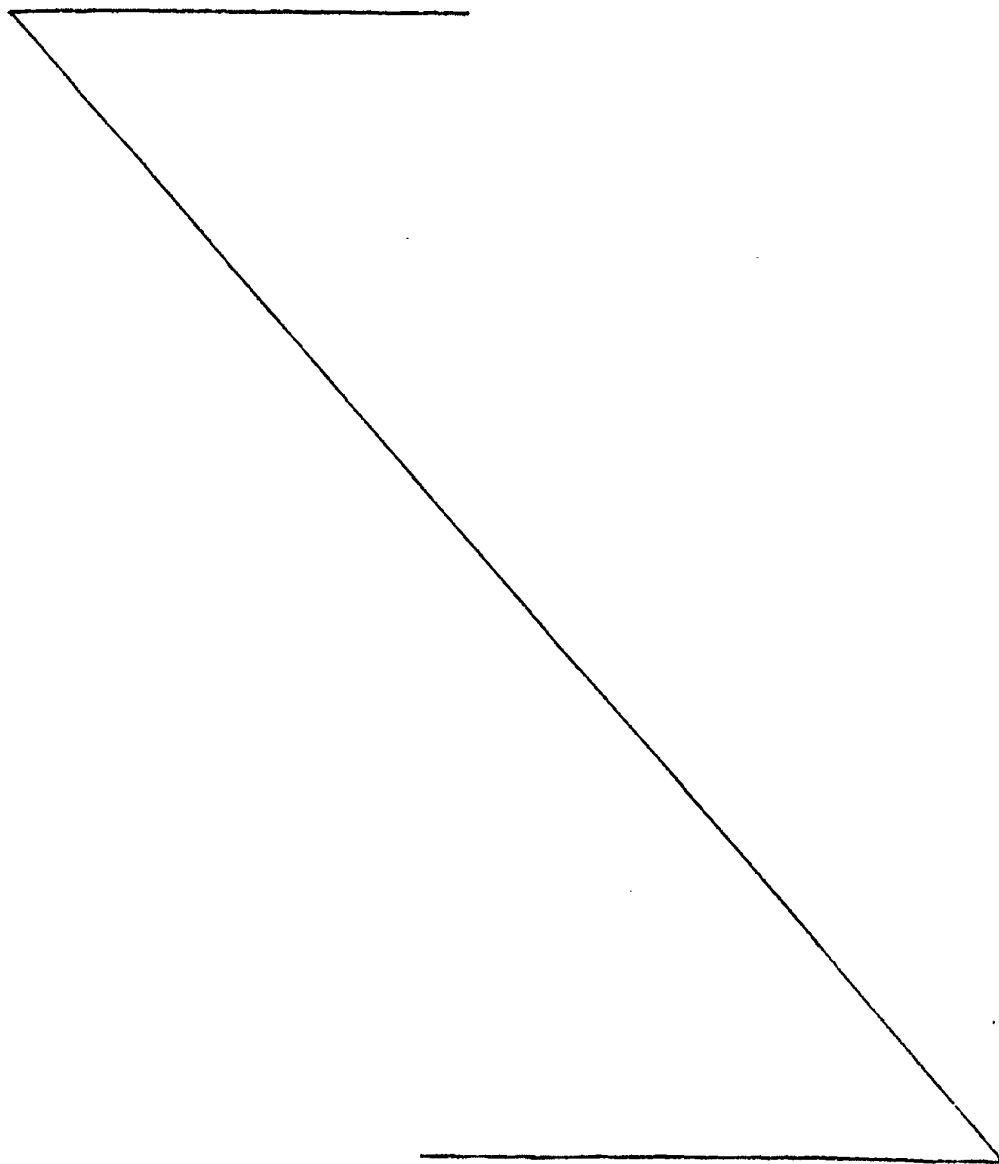
a 23°C y una humedad relativa del 50 %. La tira de ensayo, cuyas dimensiones son aproximadamente 150 x 19 x 1,6 mm, se prepara mezclando 23 gramos del polímero, que se había secado durante 3 horas a 90-100°C en una corriente de nitrógeno caliente, con 0,1 % en peso de un antioxidante ('Topanol' CA), y añadiendo la mezcla a un plastificador Brabender, a 190°C, 30 rpm y bajo una carga de 10 kg para convertir la mezcla en un crepé. El crepé se coloca dentro de una plantilla, entre hoja de aluminio, y se prensa por medio de una prensa eléctrica Tangye a una temperatura de 250°C. El prensado se precalienta durante un periodo de 6 minutos bajo la suficiente presión para hacer que el polímero fluya a través de la plantilla, es decir con una fuerza aplicada de aproximadamente una tonelada. Después del periodo de precalentamiento, la fuerza aplicada se eleva a 15 toneladas en incrementos de 5 toneladas, desgasificando (es decir liberando la presión) cada 5 horas. Después de 2 minutos a 15 toneladas, la prensa se enfría por medio de aire y agua durante 10 minutos o hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La placa se corta entonces en tiras de dimensiones 150 x 19 x 1,6 mm. Se colocan tiras duplicadas de cada polímero en un horno de recocido a 130°C y, después de 2 horas a esta temperatura, se desconecta el calor y se enfría el horno a temperatura ambiente, a una velocidad de 15°C por hora.

El índice de flujo en fundido se mide por el método de ensayo ASTM D 1238-70, Condición N (190°C y 10 kg). La fracción de polímero soluble en heptano hirviendo se determina por extracción Soxhlet durante 16 horas, utilizando unos 150 ml de heptano y 5 gramos de polímero. El contenido en Ti de los polímeros se calcula a partir del rendimiento de

5 polímero con respecto al catalizador, y los contenidos en Ti y Cl se determinan experimentalmente mediante espectrometría de fluorescencia con rayos X. Los rayos X incidentes se obtienen a partir de un ánodo de cromo. Las proporciones relativas de intensidad de las líneas $Ti_{K\alpha}$ y $Cl_{K\alpha}$ se comparan con las obtenidas a partir de muestras que también habían sido analizadas químicamente. La precisión del análisis es de ± 1 ppm para Ti y ± 5 ppm para Cl.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 2.



T A B L A 2

Ejemplo o ejem- plo com- parativo	Ti(ppm)		Cl(ppm) (g)		% en peso de po- límero soluble en heptano ca- liente (d)	Módulo de fle- xión (GN/m ²) (e)	MFI (f)
	Calc.	Encontrado	Calc. (h)	Encontrado			
1	40	54	135	170	7,8	1,35	22
2	35	42	105	ND	20,6	0,88	36
3	46	46	115	160	10,2	1,28	22
4	34	37	92,5	ND	19,8	0,80	9
5	36	48	120	ND	9,4	1,18	12
6	37	40	100	ND	19,4	0,96	37
7	92	105	263	ND	6,9	1,22	29,5
A	34	26	65	ND	41,5	0,39	92

d) Medido por extracción Soxhlet con heptano hirviendo duran-
te 16 horas.

e) Medido como se ha indicado usando el aparato descrito en
5 Polymer Age, Marzo 1.970, página 57 y siguientes.

f) Medido según Método de Ensayo ASTM D 1238-70, Condición N.

g) ND significa no determinado.

h) 2,5 veces la cantidad de Ti encontrada.

10 Podrá observarse que en aquellos casos en donde el
catalizador incluye también cicloheptatrieno (es decir ejem-
plos 1, 3 y 5), el polímero obtenido tiene un módulo de flexión
superior a 1,00 GN/m² y, de hecho, en esos casos el módulo de
flexión es superior a 1,15 GN/m².

Tamaño de partícula de los polímeros

Los polímeros de los ejemplos 1 y 3 se someten a un análisis del tamaño de partícula mediante tamizado. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.

5

TABLA 3

Tamaño de partícula (micras)	Ejemplo 1 (% en peso)	Ejemplo 3 (% en peso)
< 210	0,55	0,25
210-300	1,3	2,15
300-422	6,85	1,25
422-500	32,1	15,95
500-850	58,65	74,75
850-1180	0,95	4,30
1180-1400	0,15	0,40
1400-2000	0,40	1,05

EJEMPLOS 8 A 11

10

Un matríz de polimerización, equipado con un agitador eficaz y una camisa de agua, se seca cuidadosamente y se introduce 1 litro de un diluyente hidrocarbonado inerte que tiene una gama de ebullición de 170-175°C aproximadamente. El diluyente se evacúa a 60°C, se purga con nitrógeno y se evacúa, reduciendo este tratamiento de un modo eficaz el contenido en agua y oxígeno del diluyente a un valor inferior a 10 ppm en peso. El diluyente se satura entonces con propileno a una atmósfera de presión. El propileno empleado se purifica en la forma descrita en los ejemplos 1 a 7. Se introducen 4 moles de trietilaluminio seguido por el compuesto de fósforo. Después

15

de media hora, se introducen 2 mmoles de $TiCl_3$. La presión del recipiente de reacción se mantiene en una atmósfera suministrando propileno desde una bureta. Después de un periodo de 2,5 horas desde la introducción del $TiCl_3$, se termina el experimento con 10 ml de isopropanol y se extrae una muestra del líquido sobrenadante para determinar la concentración de polímero soluble. El sólido se filtra y se lava tres veces con éter de petróleo y se seca en un horno de vacío a $120^\circ C$ durante 1 hora. El rendimiento de sólido más polímero soluble calculado se iguala, dentro del error experimental, a la pérdida de propileno de la bureta.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4.

Se llevan a cabo ejemplos comparativos, indicados por letras, de un modo similar pero omitiendo el compuesto de fósforo.

TABLA 4

Ejemplo o Ejemplo comparativo (h)	Compuesto de fósforo		Rendimiento de polímero (g/ml) (i)	% de polímero soluble (j)
	Tipo (a)	mMol/l		
8	DDDPO	0,25	77	6,2
9	OMPA	0,5	91	5,0
10	OMPA	1	47	3,4
11	PDEPT	0,5	71	3,7
B	-	NADA	127	25,5

a) Véase Tabla 1)

h) En todos los ejemplos y en el ejemplo comparativo, el $TiCl_3$ utilizado es el descrito en los ejemplos 1 a 7 pero con las siguientes modificaciones: A una solución de 600 ml de

TiCl₄, en 2400 ml de hexano, mantenida a 1°C, se añaden en un periodo de 4 horas, 1800 ml de una solución de monocloruro de dietilaluminio, en hexano, conteniendo la solución 692 ml del monocloruro de dietilaluminio. La mezcla se agita y se mantiene a 1°C durante la adición. Una vez completada la adición, el medio de reacción se agita durante 15 minutos y se eleva entonces a 65°C en el espacio de 1 hora, manteniéndose durante 1 hora a 75°C a la vez que se agita. El procedimiento es entonces como ya se ha descrito excepto que la cantidad de sólido empleado es suficiente para proporcionar 3,05 moles de TiCl₃, tratándose éste con una solución de 4400 ml de hexano y 690 ml de éter diisoamílico, y suspendiéndose el producto sólido en una solución de 1300 ml de hexano y 442 ml de TiCl₄. El complejo catalítico tiene un área superficial específica de 149,6 m²/gramo y la porosidad (poros inferiores a 300 Å de diámetro) resulta ser de 0,16 cm³/gramo. El diámetro medio de los poros es de 40-45 Å.

- i) basado en el polímero sólido solamente.
- j) % basado en el polímero total formado (sólido + soluble).

EJEMPLOS 12 y 13

Se efectúan polimerizaciones como en los ejemplos 8 a 11 pero utilizando 10 milimoles de cloruro de dietilaluminio en lugar de trietilaluminio, con 5 milimoles de TiCl₃. La alimentación de propileno contiene aproximadamente 0,15 % en volumen de hidrógeno con el fin de modificar el peso molecular. El TiCl₃ empleado es el descrito en los ejemplos 8 a 11.

Se ha encontrado que si las cantidades del compuesto de fósforo empleado son superiores a las utilizadas en los

ejemplos, existe una reducción en el rendimiento de polímero junto con un incremento en la proporción de polímero soluble formado.

TABLA 5

Ejemplo o Ejemplo com- parativo	Compuesto de fósfo- ro		MFI (190/10) (f) (g)	Rendimien- to de po- límero g/mmol (i)	% de políme- ro so- luble (j)
	Tipo (a)	mmol/l			
12	OMPA	0,5	ND	53	0,3
13	DDDPO	0,5	47	38	0,3
D	-	NADA	37	40	1,1

5

a) Véase Tabla 1

f)
g) Véase Tabla 2

i)
j) Véase Tabla 4

EJEMPLO 14

10

La polimerización se efectúa en un autoclave de acero de 8 litros de capacidad, equipado con un agitador/rascador de ancla. Al autoclave, se añaden, a 70°C, mientras se agita, 400 g de polipropileno seco. La velocidad del agitador es de 150 rpm. El autoclave se evacua, se libera el vacío después de media hora con propileno y el autoclave se vuelve a evacuar.

15

Este procedimiento se repite cinco veces más, en 1 hora y media, para dejar una atmósfera de propileno. Se detiene el agitador y se inyecta en el autoclave, por medio de una jeringa, una solución, en heptano, de trietilaluminio, 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazofosfolidina-2-óxido y 1,3,5-cicloheptatrieno.

20

El contenido del autoclave se agita durante 10 minutos, se de-

5 tiene el agitador y se añaden 2 mmoles del material de tricloruro de titanio. El agitador se pone en marcha de nuevo y se admite entonces gas propileno, por la parte superior del autoclave, desde un recipiente caliente de almacenamiento que contiene propileno líquido. Se establece una presión de 28 kg/cm² manométricos, en un periodo de 30 minutos aproximadamente. Durante todo este tiempo la temperatura se mantiene en 70°C. Durante la etapa de presurización se añaden, homogeneamente, 84 mmoles de hidrógeno. La polimerización se efectúa a 28 kg/cm² manométricos y 70°C y se añade hidrógeno durante la polimerización, en intervalos de cantidades de 10 mmoles de hidrógeno por cada 200 ml de propileno líquido vaporizado del tanque de almacenamiento. Después de 5 horas de polimerización, se desconecta el suministro de propileno y se ventila el autoclave a presión atmosférica. La capa de gas se purga con nitrógeno y se evacua el polímero. El polímero obtenido es un polvo grisáceo de libre fluencia.

20 El catalizador empleado consiste en 2 mmoles de un componente de tricloruro de titanio, 16 mmoles de trietilaluminio, 1,6 mmoles de 1,3,5-cicloheptatrieno y 1,6 mmoles de 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazofosfolidina-2-óxido. El compuesto de tricloruro de titanio utilizado, se obtiene empleando el procedimiento descrito en los ejemplos 8 a 11, a excepción de que el producto no es secado.

25 El polímero vehículo o soporte empleado tiene un contenido en titanio de 27 ppm (en peso), un índice de flujo en fundido de 29 y un módulo de flexión de 1,40 GN/m².

El producto obtenido tiene las siguientes características.

30 Rendimiento de polímero (i) 450 g/milimoles de TiCl₃

Módulo de flexión total (e) (k) 1,44 GN/m²
MFI (f) 17,5
Ti neto calculado (1) 107 ppm (en peso)

5 e) } Véase Tabla 2
f) }

1) Véase Tabla 4

k) Módulo de flexión del polímero total, es decir el polímero formado durante la polimerización más el polímero o vehículo soporte.

10 l) Calculado a partir de la cantidad de polímero formado durante la polimerización y cantidad de TiCl₃ normalmente usado.

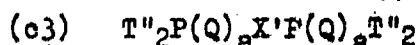
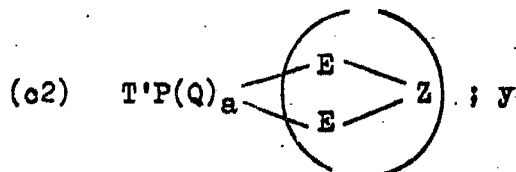
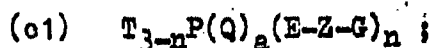
N O T A

=====

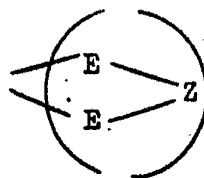
15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. y fechas siguientes: 56.169/73 de 4 de diciembre de 1.973 y 13.740/74 de 28 de marzo de 1.974, escogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-
20 ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA POLIMERI-
ZAR MONOMEROS OLEFINICOS; caracterizándose por lo siguiente:

25 1.- Procedimiento para polimerizar monómeros ole-
fínicos caracterizado porque comprende poner en contacto por lo menos una mono-alfa-olefina, o una mezcla de al menos una mono-alfa-olefina y etileno, con un catalizador constituido por: (a) un componente que contiene TiCl₃ sólido que posee
30 un area superficial específica de como mínimo 50 m²/gm,

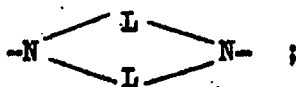
que es el producto obtenido por reducción de $TiCl_4$ con un compuesto de órgano-aluminio, separación del sólido reducido del medio de reacción, tratamiento del sólido reducido con un éter de fórmula $R''-O-R'''$ en donde R'' y R''' , iguales o diferentes, son grupos hidrocarbilo con 4 a 10 átomos de C, separación de cualquier exceso de éter, puesta en contacto del sólido tratado con $TiCl_4$ y aislamiento del componente $TiCl_3$ sólido resultante; (b) por lo menos un compuesto organometálico de aluminio o de un metal de no transición de los grupos IA ó IIA, y (c) por lo menos un compuesto de fósforo elegido entre los materiales de fórmulas:



en donde cada T es, independientemente, halógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo $-NT'''_2$ ó $-OT'''$ o un grupo heterocíclico; T' es T ó un grupo (E-Z-G); T'' es T' ó ámbos grupos T'', unidos al mismo átomo de P, forman conjuntamente un grupo:



T''' es un grupo hidrocarbilo; X' es $-O-$, $-NT'''-$, $-E(CH_2)_mE-$ ó



T''' es hidrógeno ó T'''; L es un radical hidrocarbilo divalen-

5. te y cada L puede ser igual o diferente; cada E, igual o diferente, es -O-, -S- ó -NT'''-; G es -OT'''', -ST'''', -NT'''₂, -PT'''₂ o un sistema de anillo heterocíclico en donde el heteroátomo es oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo; Q es un átomo de oxígeno o azufre; Z es un radical hidrocarbilo divalente de modo que E y G ó E y F no estén separados por más de 3 átomos de carbono; cada a es, independientemente, 0 ó 1; m es un entero positivo y n es 1, 2 ó 3.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente a) es un producto en donde el sólido reducido ha sido tratado con un éter de fórmula:



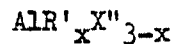
15. en la que R'' y R''' pueden ser iguales o diferentes y son grupos alquilo con 4 a 6 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente b) es al menos un compuesto de organoaluminio de fórmula:



en la que R es un grupo hidrocarbilo y X es un grupo hidrocarbilo o un átomo de hidrógeno o halógeno.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el componente a) es un producto en donde $TiCl_4$ ha sido reducido con un alquilaluminio de fórmula



en la que R' es un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono; X'' es un átomo de halógeno; y x es un número tal que $0 \leq x \leq 3$.

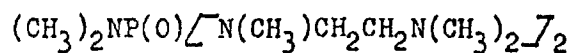
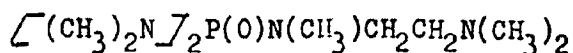
30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, ca-

racterizado porque el éter es di-iso-amil-éter.

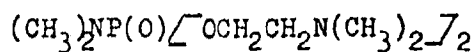
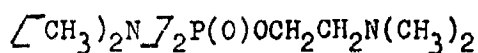
5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque en el componente c) los grupos T, T' y T'' son grupos alquilamino $-N^{T''}R''_2$, y T''' es un grupo metilo o etilo.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque en el componente c) a o cada a es uno y el grupo Q es oxígeno.

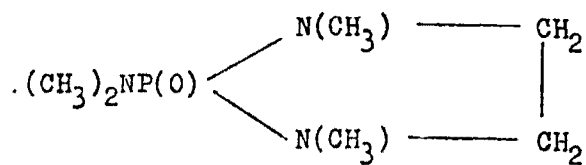
10. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque el componente c) se elige entre los compuestos de fórmulas:



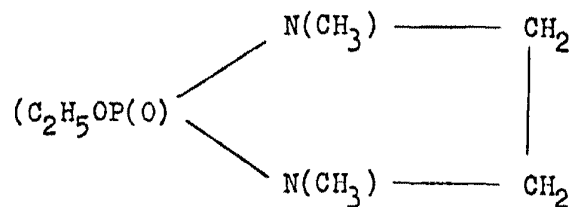
15.



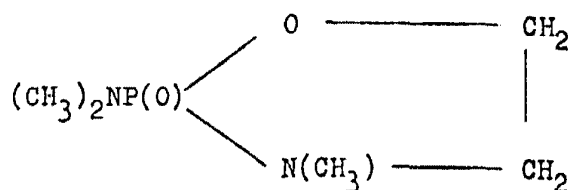
20.

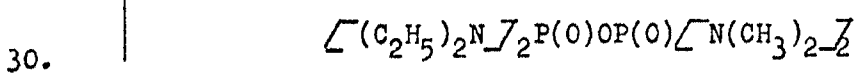
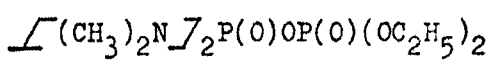
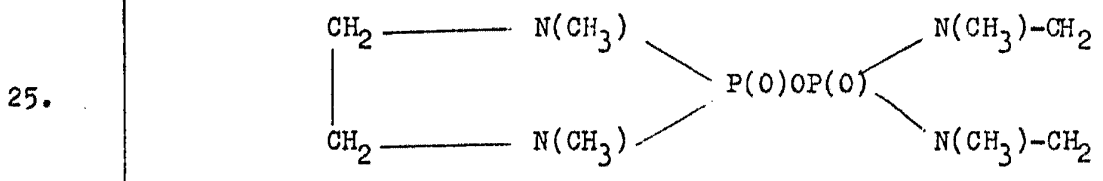
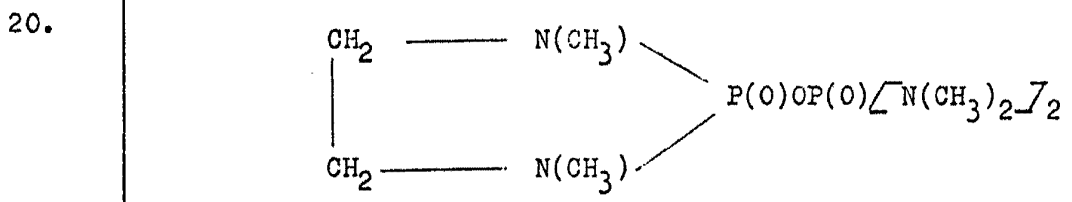
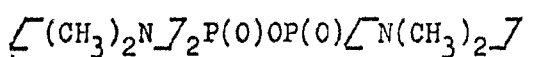
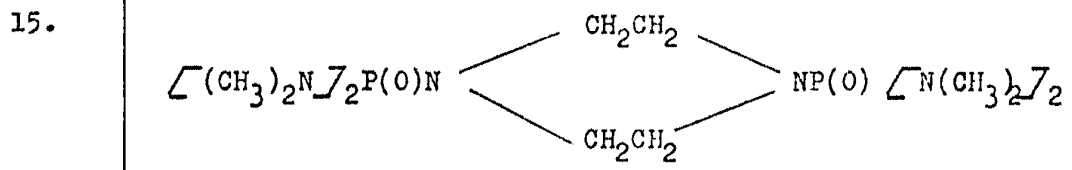
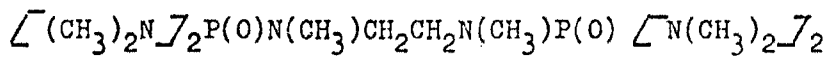
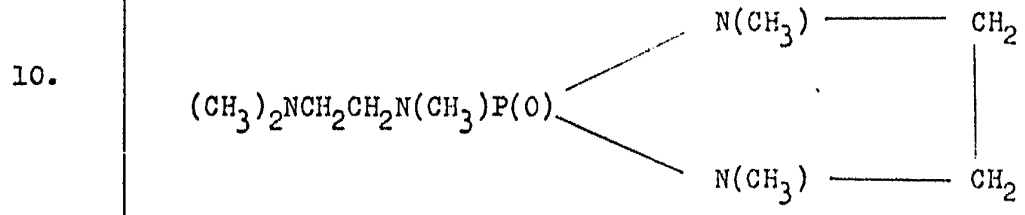
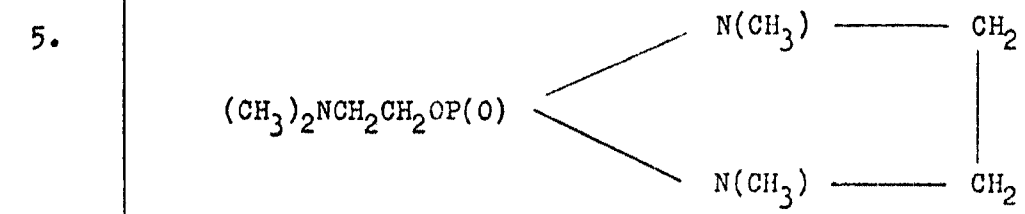
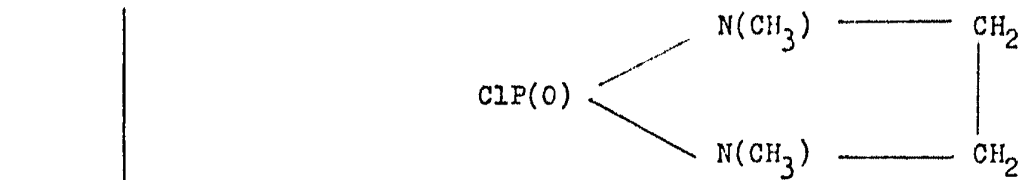


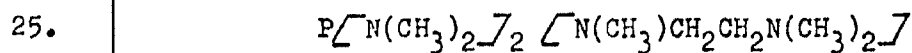
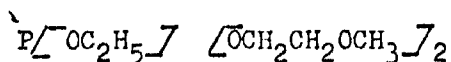
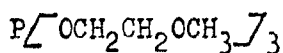
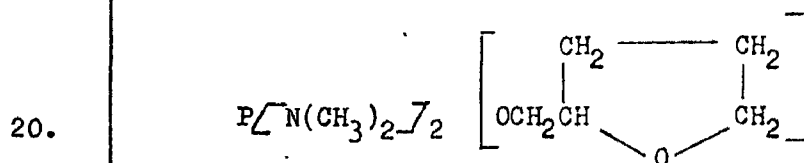
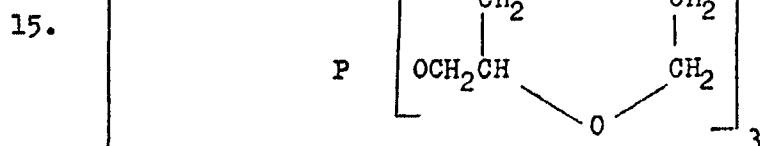
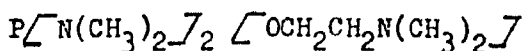
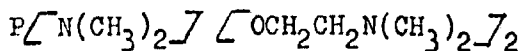
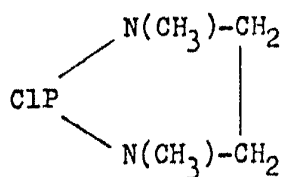
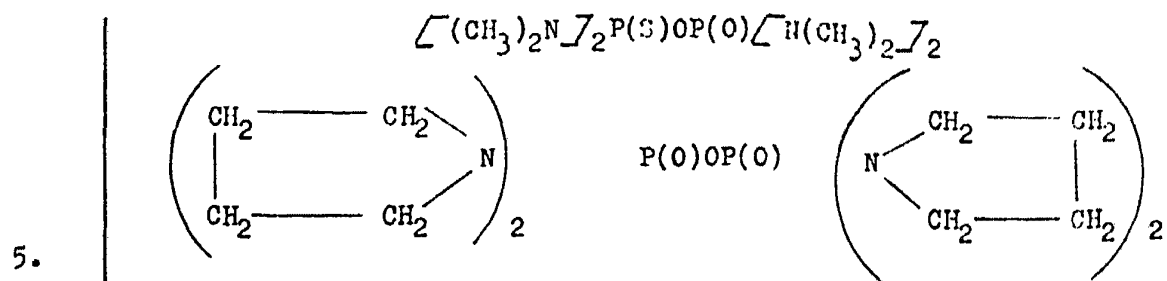
25.



30.







9.- Procedimiento según las reivindicaciones 3, caracterizado porque por cada proporción molecular de TiCl_3 , que está presente en el componente a) del catalizador, está presente de 0,1 a 10 proporciones moleculares de componente b) y de 0,01 a 10 proporciones moleculares de componente c), no

30.

siendo superior la cantidad de componente c) a la de componente b).

5. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado porque el catalizador incluye también un polieno sustituido o insustituido.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el polieno se elige entre ciclooctatrieno, ciclooctatetraeno, cicloheptatrieno o derivados de los mismos.

10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque las proporciones moleculares del polieno más el compuesto de fósforo, que es el componente c), son, en total, inferiores a las proporciones moleculares de componente b) y por cada proporción molecular de componente b) está presente de 0,01 hasta 1 proporción molecular del polieno.

15. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, 11 ó 12, caracterizado porque el monómero o monómeros se ponen en contacto con el catalizador en ausencia sustancial de un diluyente.

20. 14.- Procedimiento para polimerizar monómeros olefinicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 41 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 de Mayo de 1958

25. IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

ROBERT J. HUBBY
Director General L. García Fernández

