

HOE 74/F 064 K

Int. Cl. B. 01 J

CONCEDIDA

25 NOV. 1976

4 3 4 9 9 9

PATENTE DE INVENCION

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residen-
te en 6230 Frankfurt/Main 80 (República Federal Alemana), por
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR"

Memoria descriptiva

En la polimerización de propileno o de α -olefinas superiores con catalizadores Ziegler se obtienen, además de polímeros altamente cristalinos, especialmente interesantes desde el punto de vista técnico y que en las condiciones de la polimerización son insolubles o respectivamente difícilmente solubles en los hidrocarburos empleados como disolventes, también polímeros amorfos, fácilmente solubles, así como acrílicos.

5

BAD ORIGINAL

Según Hatta, los polímeros altamente cristalinos están ordenados estrictamente y se denominan "isotácticos", mientras que las polimerizaciones solubles están desordenadas necesariamente y se llaman "atácticos".

La producción de poli- α -olefinas isotácticas a gran escala viene gobernada por el sistema de catalizador. Para su procedimiento aprovechable económicamente son necesarios sistemas de catalizador de acción selectiva, que permitan se produzcan exclusivamente o casi exclusivamente los polímeros deseados.

Ha sido dado a conocer un procedimiento (compárese la patente británica no 895,596), conforme al cual la selectividad de tales catalizadores es elevada considerablemente a cuenta de la formación de polímeros con altas proporciones isotácticas, al para ello el producto de la reacción entre $TiCl_4$ y compuestos orgánicos de aluminio halogenados se somete a un tratamiento térmico a una temperatura de 40 a 150°C y eventualmente se lava varias veces con un disolvente inerte después de dicho tratamiento. Este catalizador recolectado y lavado se activa entonces en la polimerización de olefinas con monocloruro de dietilaluminio reciente. La eficacia de estos catalizadores recolectados puede ser variada además al para ello el tratamiento térmico se lleva a cabo en presencia de formadores de complejos o respectivamente formadoras de sales dobles, tales como éteres y alcoholos ácidos.

Han sido descritos asimismo complejos catalíticos que

35 en la polimerización de α -olefinas son muy activos y estereoespecíficos (compárese la solicitud de patente alemana pública de no 2.213.006). Estos complejos se producen mediante la reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto orgánico de aluminio, tratamiento térmico del producto sólido de la reacción en el medio de la reacción, separación y lavado del sólido y su tratamiento con un donante de electrones, en especial un éter, preferentemente éter dialcohílico, y finalmente reacción con tetracloruro de titanio después de un nuevo lavado. Los complejos catalíticos se aíslan mediante un tercer proceso de lavado. La obtención de estos complejos catalíticos es por consiguiente costosa y cara, puesto que hay que regenerar cantidades grandes de soluciones de lavado (compárese documentos expuestos de la patente belga no 704.425). En la regeneración de las soluciones de lavado para recuperar el éter, se obtienen cantidades grandes de aguas residuales que contienen titanio.

50 El invento se refiere a un procedimiento para la obtención de un catalizador mediante la reacción de tetracloruro de titanio con un compuesto orgánico de aluminio que contenga cloruro dialcohílico de aluminio, en un disolvente fuerte a base de hidrocarburos, separación y lavado del producto de la reacción, y siguiente tratamiento térmico del producto de la reacción suspendido en el disolvente a base de hidrocarburos, en presencia de un éter (componente A), y mezcla con un halo-

55

60 genuro dialcohílico de aluminio (componente B) y eventualmente con un ciclopentano en calidad de estereoregulador (componente C), procedimiento que está caracterizado por el hecho de que para la obtención del componente A, en la reacción del tetracloruro de titanio con el compuesto orgánico de aluminio que contiene el cloruro dialcohílico de aluminio, el compuesto orgánico de aluminio se agrega al tetracloruro de titanio a una 65 temperatura de -20 hasta +20° C, en una relación molar entre el cloruro dialcohílico de aluminio y el tetracloruro de titanio de $0,5 \pm 1$ hasta $1,5 \pm 1$, siendo la suspensión que contiene el producto sólido de la reacción lavado sometido a continuación del tratamiento térmico, en presencia de un éter dialcohílico, a un post-tratamiento con un halogenuro alcohílico de aluminio, sin separar previamente el éter o alguno de los productos de la reacción. 70

El invento se refiere asimismo al catalizador obtenido por este procedimiento, y a su empleo para polimerizar olefinas. 75

Para la obtención del catalizador conforme al invento, se procede por lo pronto a hacer reaccionar tetracloruro de titanio, en un disolvente inerte a base de hidrocarburos, con un compuesto orgánico de aluminio que contenga cloruro dialcohílico de aluminio. 80

El compuesto orgánico de aluminio que contiene cloruro dialcohílico de aluminio puede ser, o bien un cloruro dialco

85 hílico de aluminio con grupos alchilos de 1 a 6 átomos de carbono, con preferencia cloruro dietílico, cloruro diisopropílico, cloruro diisobutílico de aluminio, sobre todo cloruro dietílico de aluminio, o bien un sesquicloruro alcohílico de aluminio que sea una mezcla equimolar de monoclорuro dialcohílico de aluminio y dicloruro alcohílico de aluminio, con preferencia sesquicloruro etílico, sesquicloruro propílico, sesquicloruro isopropílico o sesquicloruro isobutílico de aluminio. Entre los sesquicloruros se prefiere en especial el sesquicloruro etílico de aluminio.

95 En la reacción del tetracloruro de titanio con el compuesto orgánico de aluminio que contiene un cloruro dialcohílico de aluminio, la relación molar entre el cloruro dialcohílico de aluminio y el tetracloruro de titanio oscila entre 0,8 : 1 hasta 1,5 : 1, con preferencia a 0,9 : 1 hasta 1,1 : 1, agregándose el compuesto de aluminio al tetracloruro de titanio disuelto. Se trabaja a una temperatura de +20 hasta +25° C, con preferencia de 0 hasta 5° C.

100 Como disolvente se emplea ventajosamente un alcano o cicloalcano líquido a la temperatura prevista de la reacción, tal como hexano, heptano, octano, ciclohexano; una mezcla de hidrocarburos, tal como, por ejemplo, una fracción de bencina con un intervalo de ebullición de 130 a 170° C, o bien un disolvente de los que pueden ser empleados para la polimerización de α -olefinas. La cantidad de disolvente se elige de modo que el tetracloruro de titanio sea empleado en una solución

105

110 el 40 hasta 60 % en peso, y el compuesto orgánico de aluminio, en una solución al 15 hasta 25 % en peso.

El producto sólido de la reacción, que contiene $TiCl_3$, se separa y mediante lavado con el disolvente empleado, se libera de todas las sustancias solubles.

115 A continuación se vuelve a suspender el producto de la reacción en el disolvente a base de hidrocarburos, en una cantidad tal, que la concentración del titanio oscile entre 0,5 hasta 2,5 moles, con preferencia a 1,5 hasta 2,2 moles de $TiCl_3$ /litro de disolvente, y en presencia de un éter dialcohólico se somete a un tratamiento térmico. El tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 40 a 1800 C, con preferencia de 40 a 120 1000 C, y en especial de 60 a 900 C. Como éter dialcohólico son apropiados los que contienen 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alcohólico, por ejemplo, éter dietílico, éter di-n-propílico, éter diisopropílico, éter di-n-butílico, éter diisobutílico, 125 es, siendo en especial apropiado el éter di-n-butílico. La relación molar entre el tricloruro de titanio y el éter dialcohólico en el tratamiento térmico oscila convenientemente a 1 : 0,6 hasta 1 : 1,2, con preferencia a 1 : 0,9 hasta 1 : 1.

130 A este particular se puede, o bien preparar previamente la suspensión y agregarse el éter dialcohólico, o bien proceder a la inyección. En el tratamiento térmico se puede emplear el éter dialcohólico disuelto en un disolvente a base de hidrocarburos, si bien es más ventajoso emplearlo sin diluir. Lo adi

135 ción del éter dialcohílico a la suspensión, o bien la edición
de la suspensión al éter dialcohílico, a la temperatura del
tratamiento térmico, puede realizarse en el transcurso de segu-
das, hasta de 5 horas, con preferencia de 1 a 30 minutos. Des-
pués de juntar los reactivos, se agita durante 5 a 300 minu-
tos, con preferencia 30 a 60 minutos, a la temperatura del tra-
140 tamiento térmico.

Seguidamente, y sin separar previamente el éter o
alguno de los productos de la reacción, se trata la suspensión
con un halogenuro alcohílico de aluminio de la fórmula AlR_nX_{3-n}
en la que R significa un radical alcohilo con 2 a 8 átomos de
145 carbono, X un átomo de halógeno, y n una cifra de 1 a 2, con
preferencia los halogenuros dialcohílicos y dihalogenuros alco-
hílicos, así como los sesquihalogenuros de aluminio. Especial-
mente se emplean cloruro dietílico de aluminio, dicloruro etíli-
co de aluminio y sesquicloruro etílico de aluminio. Un método
150 muy económico del procedimiento consiste en que para este tra-
tamiento posterior se emplean las aguas madres que se producen
en la obtención del producto de la reacción que contiene $TiCl_3$,
y que sobre todo contienen dicloruros alcohílicos de aluminio.

La relación molar entre el halogenuro alcohílico de
155 aluminio y el $TiCl_3$ en la suspensión que ha de ser tratada, es
siendo durante la reacción a 0,5 : 1 hasta 10 : 1, con preferen-
cia a 1 : 1 hasta 5 : 1. La reacción se lleva a cabo agitando,
a una temperatura de 0 a 500° C., con preferencia a 20 hasta 400° C.

El tratamiento posterior con el halogenuro alcohílico de aluminio se realiza ventajosamente en presencia de una cantidad pequeña de un ciclopoliéno. Para ello son apropiados norcaradieno, así como ciclopoliéno con 7 eslabones de anillo y 3 dobles enlaces no acumulados en el anillo, así como los que tienen 8 eslabones de anillo y 3 ó 4 enlaces dobles no acumulados en el anillo. Preferentemente se emplean cicloheptatrieno-(1,3,5), ciclooctatrieno-(1,3,5) y ciclooctatetraeno-(1,3,5,7), así como sus derivadas sustituidas por alcohol y alcoxí, conteniendo el grupo alcohol 1 a 4 átomos de carbono, en especial el cicloheptatrieno-(1,3,5) en sí.

La relación molar entre el tricloruro de titanio y el ciclopoliéno oscila de 1 : 0,001 hasta 1 : 1, con preferencia a 1 : 0,005 hasta 1 : 0,5, y en especial a 1 : 0,075 hasta 1 : 0,5.

Si el tratamiento posterior con un halogenuro alcohílico de aluminio se lleva a cabo en presencia de un ciclopoliéno, se puede eventualmente suprimir parcial o totalmente la adición de un tercer componente del catalizador (componente C) en la polimerización.

El tratamiento posterior con el halogenuro alcohílico de aluminio puede tener lugar asimismo en presencia de una cantidad pequeña de una olefina, pudiendo estar presente o sustituido un ciclopoliéno de la misma clase y en la misma cantidad descritas más arriba. Son apropiadas monocolefinas con 2 a 10

185 átomos de carbono. Preferentemente se emplea etileno, propileno, buteno-(1) o metil-penteno-(1). La relación molar entre el tricloruro de titanio y la olefina asciende a 1 : 1 hasta 1 : 100, con preferencia a 1 : 1 hasta 1 : 50, y en especial a 1 : 1,5 hasta 1 : 20.

190 Si para el tratamiento ulterior se emplea un dihalogenuro alcohólico de aluminio o respectivamente un sesquihalogenuro alcohólico de aluminio, es necesario separar de la suspensión el componente A del catalizador que se ha producido, y lavarlo con un disolvente inerte a base de hidrocarburos. Ahora bien, si se emplea un monohalogenuro dialcohólico de aluminio, 195 se puede suprimir la separación y el lavado del componente A del catalizador. Además se puede reducir en este caso la cantidad del componente B del catalizador en la proporción de la cantidad de monohalogenuro dialcohólico de aluminio empleada.

200 El componente A del catalizador puede secarse después de separado el disolvente mediante decantación o filtración bajo exclusión de aire y de humedad, y almacenarse seguidamente.

205 El componente A del catalizador conforme al invento se emplea, o bien como suspensión, tal como resulta, por ejemplo, en el tratamiento ulterior con un halogenuro alcohólico de aluminio, o bien aislado, lavado y suspendido en un disolvente inerte a base de hidrocarburos, para la polimerización de α -olefina, junto con un halogenuro dialcohólico de aluminio (= componente B). Naturalmente es posible también emplear el componente A

210 seco del catalizador como tal. Las α -olefinas son las de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R significa un radical alcohol con 1 a 6 átomos de carbono. Propileno, buteno-(1), penteno-(1), 3-metilbuteno-(1), 4-metilpenteno-(1) y 3-metilpenteno-(1), son los que se polimerizan preferentemente con ayuda del catalizador de acuerdo con el invento, si bien en especial propileno.

215 Además de para la homopolimerización, el catalizador conforme al invento es apropiado también para la polimerización de mezclas de estas olefinas entre sí y/o con etileno, ascendiendo el contenido en la mezcla de una de las α -olefinas a por lo menos 95 % en peso, y el contenido de etileno, a como máximo

220 5 % en peso, con relación en cada caso a la cantidad total de los monómeros. Son de destacar especialmente mezclas de propileno con cantidades pequeñas de etileno, ascendiendo el contenido de etileno a 0,5 hasta 5, con preferencia 1,5 a 3 % en peso. Asimismo es apropiado el catalizador conforme al invento

225 para la copolimerización en bloque de estas α -olefinas entre sí y/o con etileno, siendo el contenido de etileno inferior a 25 % en peso, preferentemente para la obtención de copolimerizados en bloque a base de propileno y etileno. Estos copolimerizados en bloque se caracterizan por una gran dureza y una excelente resistencia al choque a temperaturas de por debajo de 0°C.

230

La polimerización puede practicarse de manera continua o discontinua en suspensión o en la fase gaseosa, a una presión de 1 a 50 kg/cm^2 , con preferencia de 1 a 40 kg/cm^2 .

La polimerización en suspensión se lleva a cabo en
235 un disolvente inerte tal como, por ejemplo, una fracción de
petróleo pobre en olefinas y de un intervalo de ebullición de
50 a 250°C, que tiene que liberarse cuidadosamente de oxígeno,
compuestos de azufre y humedad, así como hidrocarburos alifáti-
cos y cicloalifáticos saturados, tales como, butano, pentano,
240 hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, o aromáticos,
tales como benceno, tolueno y xilol. La polimerización en sus-
pensión puede practicarse también de manera ventajosa empleando
la α -olefina que se pretende polimerizar, por ejemplo, en pro-
pileno líquido como dispersante.

245 Otro método consiste en practicar la polimerización
en ausencia de un disolvente en la fase gaseosa, por ejemplo,
en un lecho fluidizado.

El peso molecular se regula, en caso necesario, median-
te la adición de hidrógeno.

250 La cantidad del componente A del catalizador depende
de las condiciones previstas para la reacción, en especial de
la presión y de la temperatura. Por lo general se emplean 0,05
a 10 milimoles de TiCl_3 por litro de disolvente en la polimeri-
zación en suspensión, o de volumen de reactor en la polimeriza-
255 ción en la fase gaseosa, con preferencia 0,1 a 3 milimoles de
 TiCl_3 .

El componente B del catalizador es un monocloruro di-
alcohílico de aluminio de la fórmula AlR_2Cl , en la que R es un

radical hidrocarburo alifático con hasta 8 átomos de carbono,
260 con preferencia monocloruro dietílico de aluminio. La cantidad
de componente B se elige de manera que la relación molar entre
el componente B y el componente A, con relación al $TiCl_3$, as-
cienda a 8,5 : 1 hasta 100 : 1, con preferencia a 7 : 1 hasta
10 : 1.

265 Con este catalizador, consistente en los componentes
A y B, se consigue una alta actividad de polimerización, a la
vez que una buena especificidad estérica. Ahora bien, la especi-
fidad estérica depende ampliamente de la temperatura de la po-
limerización. Así, por ejemplo, en una temperatura de polime-
270 rización de 60° C se obtiene en la polimerización de propila-
no una proporción soluble en el disolvente de menos de 3,0 %
en peso (con relación al polímero total), con preferencia de
menos de 2,0 % en peso. Si se sube la temperatura de la po-
limerización a 70 hasta 80° C, aumenta la indisoluble proporción
275 soluble hasta 6 % en peso. Por otra parte se descubre una tem-
peratura de polimerización más alta, en atención a la evacuación
del calor de la polimerización.

Es sabido asimismo que al subir la presión y, con
ello al ser más alta la velocidad de polimerización, aumentan
280 las partes proporcionales solubles. Así, por ejemplo, en una
polimerización de propileno en propileno líquido ($\sim 32 \text{ kg/cm}^2$,
70° C) se obtienen nada menos que hasta 6 % de partes solubles.

La especificidad estérica del catalizador de dos compo

285 nentes, en el buena, puede ser aumentada aún más para presio-
nes más altas y temperaturas más altas en la polimerización,
si para ello se emplea un ciclopolieno en calidad de componen-
te C del catalizador. Son apropiados ciclopolienos de la misma
clase que ha sido descrita más arriba. La adición del componen-
te C al componente A tiene lugar convenientemente junto con el
290 componente B, al comienzo de la polimerización. La relación
molar entre el componente C y el componente A (calculado como
TiCl₃) asciende a 0,1 : 1 hasta 1 : 1, con preferencia a 0,2 :
1 hasta 0,6 : 1.

295 La polimerización en presencia del catalizador conforme
al invento se practica a una temperatura de 20 a 120° C, con
preferencia de 50 a 90° C. Una temperatura más alta, si bien es
fundamentalmente posible, hace que aumente en cambio la parte
proporcional de polímero atáctico soluble.

300 Mediante el tratamiento ulterior conforme al invento
con un halogenuro alcohólico de aluminio del producto de la reac-
ción que contiene TiCl₃ y tratado térmicamente con un éter
dialcohólico alifático, se obtiene un componente A del ca-
talizador, que ya en combinación con un halogenuro dialcohólico
de aluminio en calidad de activador (componente B), origina en
305 la polimerización de <-olefinas una elevación importante de la
velocidad de conversión, a la vez que una especificidad estérica
mejorada. Frente al estado actual de la técnica que viene dado
por la patente británica nº 895.595, se consigue con igual tem-

310 peratura de polimerización y la misma presión, por un lado, una actividad mayor en más del 100 % y, por otro lado, una especificidad estérica mejorada. Debido a la actividad más alta del catalizador (g de polímero/g de catalizador), se puede emplear para conseguir el mismo rendimiento por espacio-tiempo una cantidad menor de catalizador para la polimerización, con lo que se facilita sustancialmente la costosa elaboración, o bien proporcione la misma elaboración una expulsión mejor del catalizador. En la polimerización bajo presión elevada, por ejemplo, de $>20 \text{ kg/cm}^2$, practicada o bien en la fase gaseosa, o bien en α -olefina líquida, por ejemplo, propileno líquido, los rendimientos son tan grandes que se puede prescindir totalmente de eliminar el catalizador (rendimientos superiores a 1000 g de polímero por 1 milímol de TiCl_3).

315

320

El progreso técnico con respecto al estado actual de la técnica reflejado en la solicitud de patente alemana pública de nº 2.213.066, radica en que la obtención del catalizador conforme al invento es más barata. Los costos de fabricación más bajos están motivados por:

325

1. Ahorro de al menos una, eventualmente incluso dos de las tres fases de lavado intensivo necesarias;
- 330 2. menores costos de inversión y de elaboración para la regeneración de soluciones de lavado;
3. ahorro de materia, puesto que para el tratamiento ulterior conforme al invento se pueden emplear las aguas madres que resultan de la obtención del sólido reducido, o bien, al en-

335 plarsa monohalogenuro dialcohílico de aluminio, se puede
descontar la cantidad precisa de la cantidad de activador
(componente B);

4. conforme al estado actual de la técnica, la destrucción me-
diante descomposición con agua y neutralización del tetra-
340 cloruro de titanio empleado para el tratamiento ulterior
origina cantidades considerables de aguas residuales. En la
obtención del catalizador por el procedimiento conforme al
invento, no hay un cambio que regenerar prácticamente nin-
gunas aguas residuales que contengan titanio.

345 Ejemplos 1 al 14

A. Obtención del catalizador

A.1. Reducción de $TiCl_4$ mediante sesquicloruro etílico de alu-
minio.

En un recipiente de agitación de 10 l de capacidad se viej
350 ten, bajo exclusión de aire y de humedad, 1090 ml de una frac-
ción de bencina hidrogenada, exenta de oxígeno (punto de abu-
llición K_p de 140 a 165° C) y 560 ml de tetracloruro de tita-
nio (5 moles) y, a 0° C, se agrega a gotas en el transcurso de
8 horas, agitando (250 r.p.m.) y bajo atmósfera de nitrógeno,
355 una solución de 1111,2 g de sesquicloruro etílico de aluminio
(que contiene 4,5 moles de monocloruro dietílico de aluminio)
en 3336 g de la misma fracción de bencina. Precipita un sedi-
mento fino de color pardo rojizo. Seguidamente se sigue agitar
de durante 2 horas a 0° C, y a continuación otras 12 horas a

365 temperatura ambiente.

Después de asentada el sedimento, se decantan las aguas madres de ensayo, y el producto sólido de la reacción se lava tres veces, cada una de ellas con 2000 ml de la fracción de bencina. Para su elaboración ulterior se suspende en tal cantidad de la fracción de bencina, que se alcance una concentración de 2 moles de $TiCl_3$ /litro. La determinación del contenido de titanio trivalente (como $TiCl_3$) en la suspensión, se practica mediante titración con una solución de $Co(IV)$.

370 A.2. Tratamiento térmico del producto de la reacción que contiene $TiCl_3$, en presencia de éter di-n-butílico

En un recipiente de agitación de 2 l de capacidad, bajo exclusión de aire y de humedad y bajo atmósfera de nitrógeno, se calientan 500 ml de la suspensión 2 molar de más arriba (lo que corresponde a 1 mol de $TiCl_3$) a 850 C, y seguidamente se agregan a esta temperatura, agitando y en el transcurso de 30 minutos, 151 ml de éter di-n-butílico (lo que corresponde a 0,05 moles). A continuación se mantiene la suspensión durante 1 hora a 850 C. Al agregarse el éter, las aguas madres se tienen de color verde oscuro.

380 A.3. Tratamiento ulterior del producto de la reacción, que contiene $TiCl_3$, con halogenuros alcohólicos de aluminio.

Cada vez 100 milímetros ($TiCl_3$) de la suspensión de color verde oscuro de más arriba se tratan ulteriormente con un halogenuro alcohólico de aluminio, en las condiciones indicadas

385 en la tabla 1. Este tratamiento ulterior se lleva a cabo a 35^o
C., agitando y bajo atmósfera de nitrógeno o respectivamente de
argón. Después de agregado el halogenuro alcohólico, se sigue
agitando todavía durante una hora a 35^o C. El componente A del
390 catalizador se emplea, sin lavar o lavado (3 a 5 veces con la
fracción de bencina), como suspensión para la polimerización.
Previamente se determina el contenido de $TiCl_3$ en la suspen-
sión, tomándose tal cantidad de ella, que cada vez sea aplica-
do 1 milimol de $TiCl_3$ (véase la tabla 1).

B. Polimerización de propileno

395 En un autoclave de vidrio de 1 l. de capacidad se dis-
ponen, bajo exclusión de aire y de humedad, 0,5 l de una frac-
ción de bencina hidrogenada y exenta de oxígeno (Punto de ebulli-
ción 140 a 165^o C), y a 55^o C se satura con propileno. Después se
agregan las cantidades de $Al(C_2H_5)_2Cl$ (activador (componente B))
400 indicadas en la tabla 2, y a continuación en cada caso una canti-
dad tal del componente A del catalizador, cuya obtención ha sido
descrita en A (véase la tabla 1), que quede agregado 1 milimol de
 $TiCl_3$ en cada caso. Seguidamente se introduce tal cantidad de hi-
drógeno, que se alcanza una presión de 0,25 kg/cm^2 , después de lo
405 cual se introduce en el transcurso de 5 minutos tanto propileno,
que se establezca una presión total de 6 kg/cm^2 . Esta presión se
mantiene durante el tiempo que dura la polimerización, introdu-
ciendo para ello propileno. Después de 2 horas de polimerización
se descarga el autoclave, y la suspensión de polímero se aspira

410 a través de un filtro, y la torta de filtro se lava con 1 l de disolvente caliente (70°C) y se seca bajo vacío a 70°C.

Para determinar la proporción de la parte soluble producida en la polimerización (polipropileno atáctico), se juntan las aguas madres de la polimerización y las soluciones de lavado, y se desecan en el vacío.

Los resultados de la polimerización han sido recopilados en la tabla 2.

Ejemplo 15

A. Obtención del catalizador

420 La reducción del $TiCl_4$ se lleva a cabo como en el ejemplo 1 A. 1; se reducen 100 milimoles de $TiCl_4$. Después de reposado el producto de la reacción, se separan y guardan las aguas madres de oncea. Una vez lavado el sólido, se prosede al tratamiento térmico en concentración 2-molar con 95 milimoles de éter di-n-butílico, tal como se indica en el ejemplo 1 A.2. El tratamiento 425 ulterior de la suspensión se practica con las aguas madres separadas, que fueron obtenidas después de la reducción del $TiCl_4$ y que contienen dicloruro etílico de aluminio. Agitando a 35°C, se incorporan en el transcurso de 10 minutos las aguas madres 430 a la suspensión, después de lo cual se sigue agitando durante 1 hora a 35°C. El componente A del catalizador se lava tres veces con un disolvente inerte.

B. Polimerización de propileno

La polimerización tiene lugar de la manera indicada en el

435 ejemplo 1 B, empleando el componente A del catalizador des-
crito más arriba (1 milimol de $TiCl_3$). El rendimiento de pol-
lipropileno cristalino insoluble asciende a 140 g al cabo de
2 horas de polimerización. El peso aparente asciende a 460 g/l,
y el valor RSV a 3,8 dl/g. En las aguas madres de la polimeri-
440 zación se encuentran 2,79 g de polipropileno soluble (= 1,9 %
en peso).

Ejemplo 16

Polimerización de propileno

En una caldera esmaltada de 150 l de capacidad, pro-
445 vista de agitador, calefacción por camisa exterior y tubo de
entrada de gas, que está precalentada a 600 C, se disponen bajo
exclusión cuidadosa de oxígeno del aire y humedad 70 l de una
fracción de bencina hidrogonada, exenta de oxígeno y de un
punto de ebullición K_p de 140 a 1650 C, y se satura con propi-
450 lano después de lo cual se agrega bajo atmósfera de nitrógeno
una solución de 67 g de monocloruro dietílico de aluminio (=560
milimoles) (componente B) en 203 g de la fracción de bencina.

Después de agitar 10 minutos se agregan 70 milimo-
455 les ($TiCl_3$) de la suspensión obtenida conforme al ejemplo B.
La polimerización comienza al cabo de pocos minutos. Después
de una subida rápida de la presión hasta 1,5 kg/cm^2 en el trans-
curso de 15 minutos mediante la introducción de propileno, se
sigue haciendo entrar tal cantidad de propileno, que contiene
0,15 % en volumen de hidrógeno, que esta presión se mantiene

462 constante. La temperatura de la polimerización se mantiene
a 60° C mediante refrigeración. Al cabo de 12 horas de poli-
merización, se interrumpe ésta mediante la adición de 1,4 l
de isopropanol. La mezcla de la reacción se agita durante 2 ho-
ras a 60° C, tratándose a continuación 3 veces, cada una de
465 ellas con 30 l de agua y durante 30 minutos, y separándose la
espa acuosa. Después de filtrar se cometa el sólido durante
12 horas a una destilación de vapor de agua, agregándose 0,55%
en peso de un emulgente (ácido esteárico etoxilado). Una vez
separados de la suspensión acuosa y secados bajo vacío, se ob-
470 tienen 30 kg de polvo incoloro de polipropileno (valor RSU:
3,4 dl/g; peso aparente: 500 g/l; dureza a la penetración de
una bola: 920 kg/cm²). Corresponde éste a un rendimiento de
430 g de polipropileno por 7 milímetros de TiCl₃.

La parte soluble en las aguas madres se determina con
475 centrándose una muestra mediante evaporación en el vacío, y ac-
ciando a 1,5 % en peso, con relación a la totalidad del polime-
rizado.

Ejemplo 17

Obtención de un copolímero de propileno con etileno incorpora-
480 do estadísticamente.

La polimerización se practica de manera correspondien-
te al ejemplo 16, agregándose a la mezcla introducida de propi-
leno y 0,1 % en volumen de hidrógeno una parte de 4,5 % en vo-
lumen de etileno. El tratamiento ulterior según el ejemplo 16

485 proporciona 28,7 kg de copolímero (valor RSU: 3,0 dl/g; peso aparente: 470 g/l; dureza a la penetración de una bola: 590 kp/cm²) con un contenido de 2,8 % en peso de etileno, determinado por vía espectroscópica infrarroja.

490 El contenido de partes solubles en las aguas madres asciende a 3,1 % en peso, con relación a la cantidad total de copolímero.

El producto puede ser transformado en piezas moldeadas y hojas de muy buena transparencia.

Ejemplo 18

495 Copolimerización secuenta de propileno y etileno.

500 En una caldera de 150 l de capacidad preparada como en el ejemplo 16 y cargada con 100 l de la fracción de bencina hidrogenada y exenta de oxígeno, se agregan primeramente 67 g de monocloruro distílico de aluminio (=560 milimoles), y a continuación 200 milimoles (TiCl₃) de la suspensión obtenida conforme al ejemplo 8.

505 A una temperatura de polimerización de 55° C, se introduce a continuación durante 5 horas propileno en una cantidad de 5,5 kg/hora, con un contenido de hidrógeno de 0,36 % en volumen. Después de cortar el gas monómero, se hace descender la presión de propileno en la caldera hasta 1,7 kg/cm², lo que requiere unos 30 minutos. Después se introduce durante 50 minutos una corriente de gas de 3,25 kg/hora de etileno.

La polimerización se interrumpe mediante la adición

510 de 1,4 l de isopropenol, y la carga se elabora conforme al
ejemplo 16. Después de secar se obtienen 20,3 kg de una mezcla
de polímeros, que consiste sustancialmente en polipropileno y
un copolímero de propileno-etileno con distribución estadísti-
ca de los monómeros (ANV: 2,8 dl/g; peso aparente; 465 g/l;
515 dureza a la penetración de una bola 50 kg/cm²; resiliencia a
+23° C: 26,3; a 0° C: 15,2; a -20° C: 9,9 kg/cm²). El conte-
nido de etileno en la mezcla, determinada por vía espectroscó-
pica infrarroja, asciende a 5,1 % en peso.

En las aguas madres se encuentran 3,6 % en peso de
520 polímero disuelto, con relación a la cantidad de monómeros.

Ejemplo 19

Polimerización de propileno en el monómero líquido

Una caldera sencilla de 16 l de capacidad, provista
de agitador, calefacción por serpentín exterior y tubo de entrada
525 para gas, se lava a temperatura ambiente con nitrógeno puro y,
seguidamente, con propileno. Mediante la introducción de hidró-
geno se establece entonces una presión de 0,5 kg/cm², y a tra-
vés de una esclusa se agregan una solución de 32 milímetros de
Al(C₂H₅)₂Cl en 6 l de propileno líquido y una suspensión con-
530 sistente en el componente A del catalizador, correspondiente
a 4 milímetros de TiCl₃ y obtenido y aislado conforme al ejemplo
6 de la tabla 1, y 6 l de propileno líquido. Seguidamente se
caldea a 70° C, con lo que la presión sube a aproximadamente
52 kg/cm². Mediante refrigeración se mantiene la temperatura

535 inferior a 70° C. La polimerización comienza al cabo de pocos minutos. El ensayo se interrumpe al cabo de 5 horas, dejando escapar para ello el monómero no polimerizado. Después de secar se obtienen 5,2 kg de un polímero fluido como la atona, con un peso aparente de 530 g/l. El valor NSM asciende a 2,9 dl/g.

540 Mediante extracción con heptano durante 15 horas, se comprueba una parte soluble de 7,8 % en peso. La dureza a la penetración de una bola es de 630 kg/cm² (DIN 53 456).

Ejemplo 20

Polimerización de propileno en la fase gaseosa.

545 En un reactor horizontal de 40 l de capacidad, dotado de agitador en las paredes, se disponen 1,5 kg de polipropileno. El reactor se lava llenándolo a presión con propileno y vaciándolo varias veces, y se caldea a 70° C. Agitando se agrega una solución de 7,74 g de $Al(C_2H_5)_2Cl$ (64 milimoles) en
550 23,1 g de una fracción de bencina con un punto de ebullición de 140 a 165° C, y 8 milimoles (con relación al $TiCl_3$) de la suspensión obtenida conforme al ejemplo 8 de la tabla 1; después se introducen 1,5 kg/hora de propileno, y la temperatura se mantiene a 70° C. La presión sube con ello rápidamente al
555 principio, y más tarde lentamente. A una presión de 20 kg/cm² se interrumpe la polimerización (al cabo de unas 9 horas). Después de descargar la presión del reactor se obtienen, sin purificación previa, 12 kg de polipropileno incoloro. Mediante extracción con heptano, se obtienen 8 % en peso de polipropileno
560 soluble.

Ejemplo 21

Polimerización de 4-metilpenteno-(1)

En un recipiente de agitación de 2 l de capacidad, provisto de termómetro y tubo de entrada para gas, se dispone, bajo exclusión de aire y de humedad, 1 l de una fracción de benceno hidrogenada y exenta de oxígeno (Kp 140 a 165° C), lavada con nitrógeno puro. A una temperatura de 50° C se agregan entonces 8 milímetros de monocloruro dietílico de aluminio (= 0,97 ml) y 5 milímetros (con relación al TiCl_3) de la suspensión obtenida conforme al ejemplo 9 de la tabla 1 y, en el transcurso de 3 horas, se agregan a gotas 200 g de 4-metilpenteno-(1). La temperatura de la polimerización se mantiene a 55° C. La polimerización comienza al cabo de pocas minutos. El polímero precipita en forma de sedimento fino. Después de terminada la adición a gotas, se sigue agitando todavía, 3 horas a 55° C. Seguidamente se interrumpe la polimerización mediante la adición de 50 ml de isopropanol, y la mezcla se agita durante 1 hora a 50° C, se extrae con agua caliente y después se aspira en caliente. Después de un lavado sucesivo con disolvente caliente (benceno), así como con acetona, y una vez secado en el vacío a 70° C, se obtienen 193 g de poli-4-metilpenteno-(1) incoloro. El polimerizado tiene un peso aparente de 500 g/l. En las aguas madres se comprueba una pequeña parte soluble de 0,5 % en peso.

Ejemplos 22 a 29

595 A. Obtención del catalizador.

A.2. Conforme al ejemplo 1, A.1 y A.2, se prepara una suspensión A.2, que contiene $TiCl_3$.

A.3. Tratamiento ulterior con un halogenuro alcohólico de aluminio.

590 A 100 ml (= 200 milímetros de $TiCl_3$) de la suspensión de color verde aceituna se agregan en el transcurso de 2 minutos, bajo exclusión de aire y humedad y a 350 C, 200 milímetros de monocloruro dietílico de aluminio (= 25,16 ml), y la mezcla se agita durante una hora a 350 C. El componente del catalizador se copia sin levar para la polimerización. Previamente se determina el contenido de titanio trivalente (como $TiCl_3$) en la suspensión, mediante titración con una solución de $Co(IV)$.

595

6. Polimerización de propileno

En un autoclave de vidrio de 1 l de capacidad se vierten bajo exclusión de aire y humedad, 0,5 l de una fracción de bencina hidrogenada (pts 140 a 165 C) y, a 550C, se satura con propileno. Después se incorporan las cantidades indicadas en la tabla 3 de $Al(C_2H_5)_2Cl$ (activador, componente B y de cicloheptatrieno-(1,3,5)ación destilado (como solución 1-molar en la fracción de bencina, componente C), y seguidamente el componente A del catalizador (en cada caso 1 milimol de $TiCl_3$).

600

605

A continuación se introduce hidrógeno a presión (0,25 kg/cm^2), y en el transcurso de 5 minutos se establece una presión total de 5 kg/cm^2 , mediante la introducción de propileno. Esta presión se mantiene mientras dura la polimerización, median

610

te la introducción de propileno. Al cabo de 2 horas de polimerización se descarga el autoclave, y la suspensión de polímero se aspira a través de un filtro, y la torta de filtro se lava con 1 l de disolvente caliente (70°C), y se seca en el vacío a 70°C.

615

En una temperatura de polimerización superior a 600 C (véase la tabla 3), se polimeriza por lo pronto durante 10 minutos a 600 C, no ajustándose hasta después de ello la temperatura más alta de polimerización.

Ejemplo 30

620

Polimerización de propileno en el monómero líquido

Una caldera equipada de 10 l de capacidad, provista de agitador, calefacción mediante camisa exterior y tubo de entrada para gas, se lava a temperatura ambiente con nitrógeno puro y, a continuación, con propileno. Mediante la introducción de hidrógeno se establece entonces una presión de 6,4 kg/cm² y, a través de una esclusa, se agregan una solución de 32 milímetros de $Al(C_2H_5)_2Cl$ en 6 l de propileno líquido y una suspensión consistente en el componente A del catalizador, correspondiente a 4 milímetros de $TiCl_3$, y obtenido y aislado conforme al ejemplo 1 de la tabla 1, así, como 2,4 ml de una solución molar de ciclohexatetrileno-(1,3,5) (componente C) en hexano (2,4 milímetros) y 6 l de propileno líquido. Seguidamente se caldea a 700 C, con lo que la presión sube hasta aproximadamente 32 kg/cm². Mediante refrigeración se mantiene la temperatura interior a 700 C. La polimerización comienza al cabo de pocos minutos. El ensayo se interrumpe

635

640 pa al cabo de 6 horas, dejando para ello escapar la presión de la caldera. Después de sacar, se obtienen 4,9 kg de un polímero fluido como la arena, con un peso aparente de 540 g/l. El valor RSV asciende a 2,5 dl/g. Mediante extracción con heptano durante 16 horas, se comprueba una parte soluble de 4,8 % en peso. La dureza a la penetración de una bola es de 750 kp/cm² (DIN 53 456).

645 Si se practica la polimerización de manera análoga con un catalizador que no contiene componentes C (cicloheptatrieno-(1,3,5), se encuentra en el polipropileno una parte soluble de 7,8 % en peso (compárese el ejemplo 19).

Ejemplo 31

A. Obtención del catalizador

650 A.1. Reducción de $TiCl_4$ mediante sesquicloruro etílico de aluminio .

655 En un recipiente de agitación de 13 l. de capacidad se vierten previamente, bajo exclusión de aire y humedad, 1090 ml de una fracción de bencina hidrogenada y oxente de oxígeno (Kp: 140 a 165° C), y 550 ml de tetracloruro de titanio (5 moles), y a 660 0° C, agitando (250 r.p.m.) y en el transcurso de 8 horas y bajo atmósfera protectora de nitrógeno, se agrega a gotas una solución de 1111,2 g de sesquicloruro etílico de aluminio (que contiene 4,5 moles de monocloruro dietílico de aluminio) en 3334 g de la misma fracción de bencina. Precipita un fino sedimento de color pardo rojizo. A continuación se sigue agitando

durante 2 horas a 09 C y, seguidamente, 12 horas a temperatura ambiente.

665 Después de asentado el sedimento, se decantan las aguas madres de encima, y el producto sólido de la reacción se lava tres veces, cada una de ellas con 2.000 ml de la fracción de bencina. Para la elaboración ulterior se suspende en tal cantidad de la fracción de bencina, que se alcance una concentración de 2 moles de $TiCl_3$ /l. La determinación del contenido de titanio trivalente (como $TiCl_3$) en la solución se realiza mediante titración con una solución de Ce (IV).

670

A.2. Tratamiento térmico del producto de la reacción, que contiene $TiCl_3$, en presencia de éter di-n-butílico.

675 En un recipiente de agitación de 2 l. de capacidad, bajo exclusión de aire y humedad y bajo atmósfera protectora de nitrógeno, se calientan a 809 C 500 ml de la suspensión 2-molar de más arriba (correspondiente a 1 mol de $TiCl_3$), y a esta temperatura se agregan entonces a gotas, agitando y en el transcurso de 30 minutos, 161 ml de éter di-n-butílico (lo que corresponde a 0,95 moles). A continuación se mantiene la suspensión durante 5 horas a 809 C. Al agregarse el éter, las aguas madres se tiñen de color verde aceituna.

680

Para el tratamiento ulterior de la suspensión de $TiCl_3$, se diluye hasta un contenido de $TiCl_3$ de 0,5 moles/l. La determinación del contenido de titanio trivalente (como $TiCl_3$) se efectúa mediante titración con una solución de Ce (IV).

685

A.3. Tratamiento ulterior del producto de la reacción, que contiene $TiCl_3$, con halogenuros alcohólicos de aluminio y un ciclopolieno.

698 A 100 ml de la fracción de bencina se incorporan, bajo exclusión de aire y humedad, 1 milimol ($TiCl_3$) de la suspensión color verde aceituna de más arriba, así como 0,2 milimoles de cicloheptatrieno-(1,3,5) y 2 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio, a continuación de lo cual se agita la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente.

699 B. Polimerización de propileno

En un autoclave de vidrio de 1 l de capacidad, bajo exclusión de aire y humedad, se vierten 0,4 litros de una fracción de bencina hidrogenada y exenta de oxígeno (Kp: 140 - 165°C), y a 55° C se satura con propileno. Después se agregan 2 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio [activador (componente B)], y seguidamente la suspensión de $TiCl_3$ tratada posteriormente conforme a A.3 (1 milimol). A continuación se introduce tal cantidad de hidrógeno, que se alcanza una presión de 0,25 kg/cm², y seguidamente, en el transcurso de 5 minutos, una cantidad tal de propileno, que se establezca una presión total de 6 kg/cm². Esta presión se mantiene mientras dura la polimerización, introduciendo para ello propileno. Al cabo de 2 horas de polimerización, se descarga el autoclave y se aspira la suspensión de polímero a través de un filtro, se lava la torta de filtro con 1 l de disolvente caliente (70° C), y se seca en el vacío

700

705

710

a 70°C. Se obtienen 237 g de polipropileno insoluble en el agente de dispersión. El peso aparente del polvo de polímero, fluído como la arena, asciende a 524 g/l, el valor RSV a 2,0 dl/g, y la dureza a la penetración de una bola, a 900 kp/cm² (DIN 53455). Para determinar la proporción producida de polipropileno soluble (stático), se juntan las aguas madres de la polimerización y las soluciones de lavado, y en el vacío se concentran por evaporación hasta quedar desecadas. Se encuentran 1,5 g de polipropileno soluble (= 0,62 % con relación a la totalidad del polímero).

Ejemplo 32

La obtención del componente A tiene lugar de la manera indicada en el ejemplo 31, si bien en el tratamiento posterior del producto de la reacción (A.2), que contiene $TiCl_3$, con un halogenuro alcohólico de aluminio y un ciclopenteno, se emplea cincocetadecano-(1,3,5,7) en lugar de alcoholheptadecano-(1,3,5).

A 100 ml de la fracción de bencina se incorporan, bajo exclusión de aire y humedad, 1 milimol ($TiCl_3$) de la suspensión color verde aceituna (ejemplo 31, A.2), 0,2 milimoles de cincocetadecano-(1,3,5,7) y 2 milimoles de monocloruro dietílico de aluminio, y a continuación se agita la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente.

La polimerización del propileno se lleva a cabo en las condiciones indicadas en el ejemplo 31. Se obtienen 242 g

de polipropileno insoluble en el agente de dispersión, de un peso aparente de 510 g/l y un valor HSV de 3,0 dl/g. (Duraza a la penetración de una bola: 020 kp/cm²; DIN 53456). La proporción de polipropileno soluble asciende a 1,3 g (= 0,93 % con relación a la totalidad del polímero).

740

Ejemplo 33

La obtención del componente A tiene lugar de la manera indicada en el ejemplo 31. El tratamiento posterior del producto de la reacción (A.2), que contiene $TiCl_3$, con halogenuro alcohólico de aluminio y un ciclopolieno, se practica en presencia de una olefina, de la manera siguiente: 100 milimoles de la suspensión de $TiCl_3$ obtenida conforme al ejemplo 31, A.2, se diluyen mediante la adición de aproximadamente 800 ml de la fracción de bencina hasta 0,1 molar de $TiCl_3$ por litro del agente de dispersión y, bajo exclusión de aire y humedad, se agregan 500 milimoles de $Al(C_2H_5)_2Cl$ (= 62,92 ml) y 40 milimoles de cicloheptatrieno-(1,3,5) (= 4,16 ml), agitándose durante 5 minutos a temperatura ambiente. Seguidamente se introducen a temperatura ambiente (refrigeración) 300 milimoles (= 12,6 g) de propileno gaseoso en el transcurso de una hora (6,7 C_3H_6). Para evitar que se produzca un vacío, se diluye el propileno con una cantidad pequeña de argón. A continuación se agita la suspensión de catalizador, que contiene $TiCl_3$, durante 1 hora a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón. La determinación del contenido de titanio trivalente (como $TiCl_3$)

745

750

755

760

se efectúa mediante titulación con una solución de Ce(IV) .

En un autoclave de vidrio de 1 l de capacidad se vierten, bajo exclusión de aire y humedad, 0,5 litros de una fracción de bencina hidrogenada y exenta de oxígeno (kt: 140 - 165 μ), y a 70 $^{\circ}$ C se satura con propileno. Después se agrega 1 milimol de la suspensión de más arriba (= 10,9 ml). A continuación se introduce tal cantidad de hidrógeno, que se alcanza una presión de 0,25 kg/cm^2 , y seguidamente tal cantidad de propileno en el transcurso de 5 minutos, que se establece una presión total de 6 kg/cm^2 . Esta presión se mantiene mientras dura la polimerización, mediante la introducción de propileno. Al mismo tiempo se eleva la temperatura hasta 80 $^{\circ}$ C, y se mantiene a esta temperatura mediante refrigeración. Al cabo de 2 horas de polimerización se descarga el autoclave. La elaboración posterior se realiza de la manera indicada en el ejemplo 31. Se obtienen 220 g de polipropileno insoluble en el agente de dispersión, que presenta la forma de grano translúcido. El valor NSU asciende a 2,0 dl/g, el peso aparente a 595 g/l, y la dureza a la penetración de una bola, a 850 kg/cm^2 (DIN 53456). En las aguas madres se comprobaban 4,9 g de polipropileno soluble (atáctico) (=2,0 % en peso, con relación a la totalidad del polímero).

Ejemplo 34

Polimerización de propileno en monómeros líquidos

Una caldera esmaltada de 16 l de capacidad, provista

de agitador, calefacción por camisa exterior y tubo de entrada para gas, se lava a temperatura ambiente con nitrógeno puro y, a continuación, con propileno. Mediante la introducción de hidrógeno se establece entonces una presión de 0,5 kg/cm², y a través de una esclusa se agrega una solución de 20 milimoles de Al(C₂H₅)₂Cl en 5 l de propileno líquido, y después, a través de otra esclusa, 4 milimoles (con relación al TiCl₃) de la suspensión del componente A, obtenida conforme al ejemplo 31 y que contiene 20 milimoles de Al(C₂H₅)₂Cl, 1,6 moles de cicloheptatrieno-(1,3,5) y una cantidad pequeña de polipropileno, diluida con 5 l de propileno líquido. Seguidamente se caldea a 700 C, con lo que la presión sube a 32 kg/cm². Mediante refrigeración se mantiene la temperatura interior a 700 C. La polimerización comienza al cabo de pocos minutos. El ensayo se interrumpe al cabo de 3 horas, dejando escapar para ello la presión de la caldera. Se obtienen después de secar 3,8 kg de un polímero fluido como la arena, con un peso aparente de 550 g/l. El grano del polímero es translúcido. El valor RCU asciende a 2,1 dl/g. Mediante extracción con heptano durante 16 horas, se comprueba una proporción de parte soluble de 3,0 % en peso. La dureza o la penetración de una bola es de 700 kp/cm² (DIN 53456).

Ejemplo 32

5 milimoles (TiCl₃) de la suspensión de color verde aceituna obtenida conforme al ejemplo 31 se suspenden en 500 ml de la fracción de bencina, bajo exclusión de aire y humedad, a

continuación de lo cual se agregan 10 milímetros de monóxido de aluminio y 1 milímetro de cicloheptatrieno-(1,3,5); seguidamente se agita la mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente.

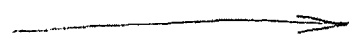
- 815 En un recipiente de agitación de 2 l de capacidad, provisto de termómetro y tubo de entrada de gas, se vierte 1 l de una fracción de bencina hidrogenada y oxenta de oxígeno (Npt 140 a 155°C), lavada con nitrógeno puro. A una temperatura de 50°C se agrega la suspensión de componente 4 de más arriba, y
- 820 en el transcurso de 3 horas se añaden a gotas 200 g de 4-metilpenteno-(1). La temperatura de la polimerización se mantiene a 55°C. La polimerización comienza al cabo de pocos minutos. El polímero precipita en forma de sedimento fino. Una vez terminada la adición a gotas, se sigue agitando todavía 2 horas a 55°C.
- 825 A continuación se interrumpe la polimerización mediante la adición de 50 ml de isopropanol, se agita la mezcla durante 1 hora a 55°C, se extrae con agua caliente, y se separa entonces en caliente. Después de un lavado cuidadoso con disolvente caliente (bencina), así como con acetona, y una vez secado en el vacío a 70°C, se obtienen 195 g de poli-4-metilpenteno-(1) incoloro. El polímero tiene un peso aparente de 0,20 g/l. En las aguas madres se encuentra una proporción muy pequeña de parte soluble, de 0,4 % en peso.
- 

Tabla 1

obtención del componente A del catalizador

Ejemplo	Halogenuro alcohílico de Al	Relación molar compuesto de Al:Cl ₃ en el tratamiento posterior	Concentración del compuesto orgánico de Al. % en peso en el disolvente	Duración de la adición en minutos	Lavado después de la reacción
1	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	1 : 1	100	2	+
2	"	1 : 1	100	2	-
3	"	1 : 1	100	20	+
4	"	1 : 1	100	30	+
5	"	1 : 1	20	30	+
6	"	1 : 1	20	30	-
7	"	0,75 : 1	100	2	-
8	"	2 : 1	100	2	+
9	"	5 : 1	100	2	-
10	"	5 : 1	100	2	-
11	Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	1 : 1	100	2	+
12	sesquicloruro etílico de Al	2 : 1	100	2	+

845

840

845

850

T a b l a 2

Polimerización de C_3H_6 a 6 kg/cm² en presencia de 0,25 kg/cm² de hidrógeno (1 milímetro de $TiCl_3$)
 Duración de la polimerización 2 horas; temperatura de la polimerización 60°C.

Ejemplo (polimerización)	Cantidad de activador (Al(C_2H_5) ₂ Cl) compuestos en g) en milímetro	Rendimiento en g	Peso aparente g/1	Parte soluble en % en peso con relación al polímero total	NSV g/10
060	5	169	510	1,3	2,5
	4	173	512	0,9	3,2
	5	164	500	1,9	2,0
	4	170	508	1,5	3,0
	5	167	522	3,2	2,7
	4	177	517	2,0	3,0
	4,2	154	487	1,3	3,1
	3	192	510	1,1	3,3
	2	190	495	1,0	2,0
	4	184	505	1,2	3,4
	5	120	484	2,2	2,0
	5	142	473	2,0	3,2
13 (ensayo comparativo) Suspensión homogénea a 1,4%	5	189	440	10	3,4
14 (ensayo comparativo) Suspensión homogénea a 10,1%	5	73	450	12	2,9

+ medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina a 135°C

I a b 1 a 3

Polymerización de C_3H_6 a 6 kg/cm² en presencia de 0,25 kg/cm² de hidrógeno (1 milimol de $TiCl_3$: duración de la polimerización: 2 horas)

Ejemplo	Cantidad de activador $Al(C_2H_5)_2Cl$ (componente B) en milimoles	Cantidad de ciclo heptatrieno (CHT) en milimoles (componente C)	Relación molar CHT: $TiCl_3$	Temperatura de polimerización °C	Rendimiento en g	Peso aparente g/l	Parte soluble en peso en relación al polímero total	RSV dl/g
880								
885	22	0,4	0,4	60	180	505	0,7	2,9
	23	-	-	60	192	510	1,1	3,3
	(Ejemplo comparativo)							
	24	0,4	0,4	70	200	510	1,0	2,4
890	25	0,4	0,4	80	220	500	1,5	1,9
	26	-	-	70	212	490	2,5	2,1
	(Ejemplo comparativo)							
895	27	-	-	80	218	470	6,5	1,8
	(Ejemplo comparativo)							
	28	0,2	0,2	80	240	500	1,9	1,95
	29	0,3	0,3	80	230	502	1,6	2,0

† medido en una solución al 0,1 % de decahidronaftalina, a 135° C

900

Esta Patente de Invención se corresponde a las depositadas en Alemania (República Federal Alemana) con los números P 24 09 726.5 y P 25 03 688.8 y tiene prioridades de fecha 1 de marzo de 1974 y 30 de enero de 1975 respectivamente, por acogerse a los beneficios del art. 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del art. 40 del Convenio de la Unión de París.

905

REIVINDICACIONES

910

1). Procedimiento para la obtención de un catalizador mediante la reacción de tetracloruro de titanio con un compuesto orgánico de aluminio que contenga cloruro dialcohílico de aluminio, en un disolvente inerte a base de hidrocarburos, separación y lavado del producto de la reacción, y siguiente tratamiento térmico del producto de la reacción suspendido en el disolvente a base de hidrocarburos, en presencia de un éter (componente A), y mezcla con un halogenuro dialcohílico de aluminio (componente B) y eventualmente con un ciclopolieno en calidad de estero-regulador (componente C), caracterizado porque para la obtención del componente A, en la reacción del tetracloruro de titanio con el compuesto orgánico de aluminio que contiene cloruro dialcohílico de aluminio, el compuesto orgánico de aluminio se agrega al tetracloruro de titanio a una temperatura de -23 hasta + 200 C, en una relación molar entre el cloruro dialcohílico de aluminio y el tetracloruro de titanio de 0,3 : 1 hasta 1,5 : 1, siendo la suspensión que contiene el producto sólido de la reacción lavado sometida a continua-

915

920

925 ción del tratamiento térmico, en presencia de un éter dialco
hílico, a un tratamiento posterior con un halogenuro alcohíli
co de aluminio.

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1). caracte
rizado porque el tratamiento posterior con un halogenuro alco
930 hílico de aluminio se lleva a cabo en presencia de una canti
dad pequeña de un ciclopolieno y/o de una olefina.

3). " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR".

Esta memoria consta de treinta y nueve hojas folia
das y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 22 de Febrero de 1.975

