

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO 442.219	(10) A1
(20)	FECHA DE PRESENTACION 30.10.75	

PATENTE DE INVENCION

(10) INVENTARIO (11) NÚMERO 46966/74	(32) FECHA 30 de Octubre de 1.974	(53) PAIS Inglaterra
--	--------------------------------------	-------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C01G//B01J	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(62) TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICION.

(71) SOLICITANTE (S)  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, SW1P 3JF, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)  
ANTHONY DAVID CAUNT, MICHAEL STANLEY FORTUIN y IAN GABRIEL WILLIAMS.

(73) AGENCIAS

(74) REPRESENTANTE  
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.,

PATENTE DE INVENCION

---

---

ICI CASE Po.27393-SPAIN.

---

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE COMPUESTOS DE  
METALES DE TRANSICION.

---

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED., entidad  
inglesa, residente en Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres, SW1P 3JF, Inglaterra.

---

La presente invención se relaciona con el tra-  
tamiento de compuestos de metales de transición y con el  
empleo de los compuestos tratados como componentes de catali-  
zadores para la polimerización de monómeros olefínicos.

5

Según la presente invención, untrihaluro de

5 titanio (componente A) se moltura en presencia de 5 hasta 75 % molar, con respecto al trihaluro de aluminio, de un compuesto orgánico de base de Lewis que contiene por lo menos un átomo de fósforo (componente B) y de 1 hasta 50 % molar, con respecto al trihaluro de titanio, de un tetrahaluro de titanio (componente C), en donde la cantidad de la base orgánica de Lewis es tal que proporciona por lo menos un grupo funcional (como más adelante se define) por cada molécula del tetrahaluro de titanio.

10 Es preferible que el trihaluro de titanio se molture con 5 hasta 50 % molar del compuesto orgánico de base de Lewis y con 5 hasta 30 % molar del tetrahaluro de titanio.

15 Preferiblemente, los haluros de titanio son los cloruros. Formas adecuadas de tricloruro de titanio se obtienen mediante la reducción de tetrahaluro de titanio con hidrógeno, titanio metálico, aluminio metálico o un compuesto de organo-aluminio. Es preferible usar los materiales del tipo tricloruro de titanio/cloruro de aluminio, tal y como se obtiene por la reducción de tetracloruro de titanio con aluminio metálico.

20 Por lo tanto, según una forma de realización preferida de la presente invención, se moltura un material de tricloruro de titanio/tricloruro de aluminio en presencia de un compuesto orgánico de base de Lewis que contiene al menos un átomo de fósforo y tetracloruro de titanio.

25 Ya se ha propuesto una amplia gama de compuestos orgánicos de base de Lewis que contienen al menos un átomo de fósforo, como componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, pudiéndose utilizar cualquiera de

30

5 estos de éstos compuestos como componente B en el procedimiento según la presente invención. De éste modo, compuestos orgánicos de base de Lewis que pueden ser molturados con los compuestos de metal de transición, incluyen fosfinas, óxidos de fosfinas, fosfitos y fosfatos orgánicos, tales como tri-  
10 fenilfosfina, óxido de trifenilfosfina, fosfito de trietilo y fosfato de trietilo. El compuesto orgánico de base de Lewis puede incluir también por lo menos un átomo de nitrógeno, incluyendo tales compuestos: hexametilfosfotriamida; N,N,N',N'-  
15 tetrametiletil-fosforo-diamidato; N,N,N',N',N''-pentametil-N''-  
 $\beta$ -dimetilamino-etilfosfotriamida; 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diaza-fosfolidina-2-óxido y octametilpirofosforamida.

15 El empleo de compuestos orgánicos de bases de Lewis de éste tipo en catalizadores para la catalización de olefinas y la molturación de estos compuestos con compuestos metálicos de transición, se describe, inter alia, en las patentes británicas nos. 803.198; 920.118; 921.954; 1.017.977; 1.208.815; 1.234.657; 1.324.173; y 1.359.328, y solicitudes  
20 de patentes alemanas publicadas nos. 2.234.506 y 2.329.723.

25 La solicitud de patente británica copendiente nº 7989/73 describe el empleo de derivados de óxidos de organo-fosfinas en donde por lo menos uno de los grupos unido al átomo de fósforo es un grupo heterocíclico que contiene  
30 más de 3 átomos, preferiblemente 5 ó 6 átomos, en el anillo, y unido al átomo de fósforo mediante un átomo de carbono o heteroátomo. Por otra parte, la solicitud de patente británica copendiente nº 7988/73 describe el empleo de un compuesto orgánico de base de Lewis que es un óxido de organo-fosfina en donde el átomo de fósforo está incluido, junto con otros

tres heteroátomos, en un sistema anular endocíclico.

Se han obtenido resultados particularmente útiles empleando compuestos orgánicos de bases de Lewis que contienen ambos átomos de fósforo y nitrógeno.

5 Por lo tanto, según otra forma de realización de la presente invención, el componente A es tricloruro de titanio, particularmente un material de tricloruro de titanio/cloruro de aluminio, el componente B es un compuesto orgánico de base de Lewis que contiene al menos un átomo de  
10 fósforo y al menos un átomo de nitrógeno, y el componente C es tetracloruro de titanio.

Al llevar a cabo el procedimiento de la presente invención, se obtienen resultados particularmente útiles empleando los componentes B y C en proporciones entre sí  
15 específicas. Las proporciones preferidas para cualquier combinación particular de los componentes B y C, dependerán de la naturaleza de los dos componentes, en especial del componente B. El componente B se utiliza en una cantidad que proporcione por lo menos un grupo funcional por cada molécula  
20 de tetrahaluro de titanio usado. De éste modo, si el componente B contiene solo un grupo funcional, la relación molar de componente B a componente C es preferiblemente de 1:1 por lo menos. Similarmente, si el componente B contiene dos grupos funcionales, las relaciones molares preferidas de componente  
25 B a componente C serán de por lo menos 0,5:1.

Por el término "grupos funcionales" se quiere dar a entender átomos que están presentes en el compuesto y que tienen por lo menos un par de electrones libres (es decir sin combinar) por medio de los cuales es posible el complejamiento con un átomo de titanio o aluminio. Debe entender-  
30

se que no todos los pares electrónicos libres presentes en los compuestos orgánicos de bases de Lewis que constituyen el componente B, son capaces de complejarse con un átomo de titanio o aluminio.

5 Un método conveniente para determinar el número de grupos funcionales, consiste en determinar el número máximo de moles de tetrahaluro de titanio, convenientemente tetracloruro de titanio, que reaccionan con un mol del compuesto orgánico de base de Lewis, mediante reacción del compuesto orgánico de base de Lewis con un exceso molar de tetracloruro de titanio, aislamiento del complejo formado y determinación de la relación de tetracloruro de titanio a compuesto orgánico de base de Lewis en el complejo. Esta relación es una medida del número de grupos funcionales presentes en el compuesto orgánico de base de Lewis.

10

15

De éste modo, compuestos orgánicos de base de Lewis que contienen un grupo funcional, incluyen: hexametilfosfotriamida (HMPT), 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido (DDDPO) y N,N,N',N'-tetrametiletilfosforodiamidato (TEPD), mientras que los compuestos que contienen dos grupos funcionales incluyen: N,N,N',N',N''-pentametil-N''-β-dimetilaminoetil-fosfotriamida (PDEPT) y octametilpiroforamida (OMPA).

20

En general, se prefiere que el compuesto orgánico de base de Lewis proporcione más de un grupo funcional por cada molécula del tetrahaluro de titanio y, en particular, que el exceso de grupos funcionales sea igual a 10-25 % molar del tetrahaluro de titanio con el cual se molitura el compuesto orgánico de base de Lewis y el tetrahaluro de titanio.

25

30

Si se moltura conjuntamente una mezcla de un material que contiene tricloruro de titanio, HMPT y tetracloruro de titanio, entonces por cada mol de tricloruro de titanio que está presente en el material que contiene tricloruro de titanio es preferible usar de 0,05 a 0,50 moles de tetracloruro de titanio y de 0,05 a 0,50 moles de HMPT, particularmente de 0,05 a 0,20 moles de tetracloruro de titanio y de 0,10 a 0,40 moles de HMPT, siendo el número de moles de HMPT superior al número de moles de tetracloruro de titanio.

Si se moltura entre sí una mezcla de un material que contiene tricloruro de titanio, DDDPO y tetracloruro de titanio, entonces por cada mol de material de tricloruro de titanio es preferible usar de 0,01 a 0,50 moles de tetracloruro de titanio y de 0,05 a 0,70 moles de DDDPO, particularmente de 0,05 a 0,30 moles de tetracloruro de titanio y de 0,20 a 0,50 moles de DDDPO, siendo el número de moles de DDDPO al menos igual y preferiblemente superior al número de moles de tetracloruro de titanio.

Si se moltura conjuntamente una mezcla de un material que contiene tricloruro de titanio, PDEPT y tetracloruro de titanio, entonces, por cada mol de tricloruro de titanio que está presente en el material que contiene tricloruro de titanio, es preferible usar de 0,05 a 0,60 moles de tetracloruro de titanio y de 0,05 a 0,50 moles de PDEPT, particularmente de 0,10 a 0,20 moles de tetracloruro de titanio y de 0,05 a 0,20 moles de PDEPT, siendo el número de moles de PDEPT no superior al número de moles de tetracloruro de titanio y preferiblemente más de la mitad del número de moles de tetracloruro de titanio.

La molturación se efectúa convenientemente utilizando una técnica de molienda y se puede efectuar en un molino de bolas. La temperatura de la molienda puede ser de -10°C (ó inferior) hasta 100°C o superior. La temperatura óptima de la molienda dependerá de los componentes a molturar y con preferencia es del orden de -10 a 50°C. Más específicamente, si el compuesto orgánico de base de Lewis es HMPT, la temperatura de la molienda es con preferencia de 10 a 40°C; si el compuesto orgánico de base de Lewis es DDDPO, la temperatura de molienda es preferiblemente de 0 a 30°C; si el compuesto orgánico de base de Lewis es PDEPT, la temperatura de molienda es con preferencia de 0 a 30°C; y si el compuesto orgánico de base de Lewis es TEPD, la temperatura de molienda es con preferencia de -10 a +10°C.

Como será evidente a partir de la descripción del número de grupos funcionales presentes en la base de Lewis, se pueden formar complejos entre el compuesto orgánico de la base de Lewis y el tetrahaluro de titanio. Ciertas bases de Lewis pueden formar más de un complejo; por ejemplo, con tetracloruro de titanio, el DDDPO, puede formar los complejos  $TiCl_4 \cdot DDDPO$  (que indica la presencia de un grupo funcional) y  $TiCl_4 \cdot 2DDDPO$ . De éste modo, en la realización del proceso de molienda de la presente invención, los compuestos a moler pueden introducirse separadamente en el molino, o se pueden añadir la base de Lewis y el tetrahaluro de titanio como un complejo de los mismos o como un complejo más otra base de Lewis no complejada o tetrahaluro de titanio. Debe apreciarse que todas las variaciones anteriores caen dentro del alcance de la presente invención. Sin embargo, en general es conveniente añadir los compuestos al molino por

separado sin formación de complejo alguno.

5 El tiempo de molienda dependerá de las composiciones a moler, de la temperatura de molienda y de la intensidad de la molienda, pero en general, cuando se utiliza un molino de bolas que proporciona una acción de tamboreo, se prefiere moler durante por lo menos 5 horas, pero no más de 100 horas. Debe apreciarse que se pueden usar otras técnicas de molturación, por ejemplo molienda en un molino vibratorio, y al emplear estas otras técnicas puede que se prefieran emplear distintos tiempos y temperaturas de molienda.

10 Deberá apreciarse que el procedimiento de la presente invención se efectúa en una atmósfera inerte, en ausencia de cualquier cantidad de materiales que contengan oxígeno tales como aire, y vapor de agua, cuya cantidad es suficiente para afectar de modo perjudicial a las características del producto molturado como un componente de un catalizador para la polimerización de olefinas. El producto molido se puede lavar con un medio líquido adecuado, por ejemplo con un líquido hidrocarburo alifático o aromático, inerte, antes de que se utilice como componente de un catalizador de polimerización de olefinas.

15 Los productos molturados de la presente invención son particularmente adecuados para utilizarse como uno de los componentes de un catalizador de polimerización de olefinas.

20 Por lo tanto, y según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador de polimerización de olefinas que comprende 1) un componente de trihaluro de titanio y 2) al menos un compuesto organometálico de aluminio o de un metal de transición del grupo IIA del sistema pe-

30

riódico, o un complejo de un compuesto organometálico de un metal de no transición del grupo IA ó IIA del sistema periódico y un compuesto de organoaluminio; en donde el componente trihaluro de titanio (1) es el producto obtenido por molturación de un trihaluro de titanio (componente A), preferiblemente tricloruro de titanio, en presencia de 5 a 75 % molar, preferiblemente 5 a 50 % molar, con respecto al trihaluro de titanio, de un compuesto orgánico de base de Lewis que contiene al menos un átomo de fósforo (componente B), y conteniendo preferiblemente al menos un átomo de fósforo y al menos un átomo de nitrógeno, y en presencia de 1 a 50 % molar, preferiblemente 5 a 30 % molar, con respecto al trihaluro de titanio, de un tetrahaluro de titanio (componente C), preferiblemente tetracloruro de titanio, en donde la cantidad de componente (1) (B) es tal que proporciona como mínimo un grupo funcional (como anteriormente se ha definido) por cada molécula del tetrahaluro de titanio.

El componente (1) del catalizador es un material obtenido por el procedimiento anteriormente descrito.

El componente (2), el compuesto organometálico, puede ser un reactivo de Grignard que está sustancialmente libre de éter o un compuesto del tipo  $Mg(C_6H_5)_2$ . Alternativamente, el componente (2) puede ser un complejo de un compuesto organometálico de un metal de no transición de los grupos IA ó IIA con un compuesto de organo-aluminio, por ejemplo  $Mg/Al(C_2H_5)_4/2$  o tetraalquil-lítio-aluminio. Es preferible que el componente (2) sea un compuesto de organoaluminio, tal como un bis(dialquil-aluminio)oxialcano, un bis(dialquil-aluminio)óxido, un hidrocarbilsulfato de aluminio, un hidrocarbilo-oxihidrocarbilo-aluminio o particularmente un trihidrocarbilo-alu-

minio o haluro o hidruro de dihidrocarbilo-aluminio, especialmente trietil-aluminio o cloruro de dietil-aluminio, puesto que los catalizadores que incluyen trietilaluminio proporcionan una elevada velocidad de polimerización, mientras que los catalizadores que incluyen cloruro de dietil-aluminio proporcionan un porcentaje de rendimiento relativamente alto del polímero (isotáctico) insoluble deseado. Si se desea, se puede usar una mezcla de compuestos, por ejemplo una mezcla de un trialquil-aluminio y un haluro de dialquil-aluminio. Puede preferirse utilizar catalizadores que proporcionen un bajo nivel de halógeno residual en el producto polimérico, en cuyo caso el componente (2) es convenientemente un compuesto libre de halógeno, particularmente un trihidrocarbilo-aluminio.

Además de los componentes (1) y (2), el catalizador contiene muy preferiblemente otro componente (componente (3)) que es un compuesto orgánico de base de Lewis. La base de Lewis que es el componente (3) del catalizador puede ser cualquier base de Lewis que sea eficaz para alterar la actividad y/o estereoespecificidad de un sistema catalítico Ziegler. Se ha propuesto una amplia gama de tales bases de Lewis que tienen dicho efecto, incluyendo no solo los compuestos de base de Lewis que pueden utilizarse como componente (1) (B) del sistema catalítico, si no también aminas, amidas, ureas, éteres, ésteres, cetonas, alcoholes, análogos que contienen azufre de los éteres, ésteres, cetonas y alcoholes y compuestos de silicio tales como silanos y siloxanos. Sistemas catalíticos que incluyen tales compuestos de bases de Lewis o complejos que incluyen compuestos de bases de Lewis, se describen, inter alia, en las

patentes británicas nos. 809.717; 880.998; 933.236; 940.125; 966.025 y 971.248. El término "amina" se utiliza aquí para incluir las aminas cíclicas y acíclicas tales como trietilamina, tributilamina, piridina, quinolina y derivados sustituidos de las mismas, tales como  $\alpha$ -picolina; diaminas tal como tetrametiletildiamina y aminas sustituidas con otros grupos funcionales tales como alcanolaminas, por ejemplo  $\beta$ -(N,N-dimetilamino)etanol. Si el catalizador incluye un tercer componente, es conveniente que éste último sea un compuesto orgánico de base de Lewis del mismo tipo que el utilizado como componente (1) (B) del catalizador, ó una amina. Debe apreciarse que la base de Lewis utilizada como componente (3) puede ser diferente de la usada como componente (1) (B) del catalizador. Bases de Lewis particularmente útiles, para utilizarse como componente (3) del catalizador, incluyen: hexametilfosfotriamida; 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diaza-fosfolidina-2-óxido; N,N,N',N',N''-pentametil-N''- $\beta$ -dimetilaminoetil-fosfotriamida; octametilpirofosforamida y tetrametiletildiamina.

En adición o en lugar de incluir un compuesto de base de Lewis como componente (3) del sistema catalítico, puede estar presente un polieno sustituido o insustituido (componente (4)).

El polieno puede ser un polieno acíclico tal como 3-metilheptatrieno (1,4,6) ó un polieno cíclico tal como ciclooctatrieno, ciclooctatetraeno o particularmente cicloheptatrieno, o puede ser un derivado de tales polienos cíclicos, por ejemplos los polienos alquil- o alcoxi-sustituidos; sales o complejos de tropilio, tropolona o tropona.

Las proporciones del componente catalítico

pueden variar muy ampliamente en función de los materiales  
particulares empleados y de las concentraciones absolutas de  
los componentes. Sin embargo, en general por cada proporción  
molecular del trihaluro de titanio, que es el componente (1)  
5 (A) del catalizador, están presentes por lo menos 0,05 y  
preferiblemente por lo menos una proporción molecular de  
componente (2), pero puede ser deseable utilizar cantidades  
mucho mayores de componente (2), por ejemplo cantidades tan  
grandes como 50 proporciones moleculares e incluso más, por  
10 cada proporción molecular del trihaluro de titanio. En gene-  
ral, se prefiere no utilizar más de 25 y particularmente  
no más de 10 proporciones moleculares de componente (2) por  
cada proporción molecular del trihaluro de titanio. Si el ca-  
talizador incluye otra base de Lewis como componente (3) del  
15 catalizador, entonces está presente, por cada proporción mo-  
lecular del trihaluro de titanio como componente (1) (A), de  
0,01 a 10, preferiblemente de 0,1 a 4 proporciones molecu-  
lares de la base de Lewis que es el componente (3) y el nú-  
mero de proporciones moleculares de componente (3) es in-  
20 ferior al número de proporciones moleculares de componente  
(2). Las proporciones moleculares de cualquier polieno que  
está presente como componente (4) del sistema catalítico,  
más cualquier compuesto de base de Lewis que está presente  
como componente (3) del sistema catalítico, deberán ser, pre-  
25 feriblemente, en total inferiores al número de proporciones mo-  
leculares de componente (2) que está presente en el cataliza-  
dor. Por cada proporción molecular de componente (2), el  
número de proporciones moleculares del polieno es convenien-  
temente del orden de 0,01 a 1, especialmente de 0,05 a 0,5,  
30 por ejemplo de 0,1 a 0,2. Si el catalizador incluye ambos

componentes (3) y (4) estos se pueden utilizar convenientemente en proporciones equimolares, pero las proporciones relativas de estos componentes se puede variar para proporcionalizar los resultados óptimos.

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

- 1) Un material que contiene tricloruro de titanio obtenido por molienda (A) de un material de tricloruro de titanio/tricloruro de aluminio en presencia de (B) 10 5 a 75 % molar, preferiblemente 5 a 50 % molar, con respecto al tricloruro de titanio, de un compuesto orgánico de base de Lewis que contiene al menos un átomo de fósforo y al menos un átomo de nitrógeno, y (C) de 15 1 a 50 % molar, preferiblemente de 5 a 30 % molar, con respecto al tricloruro de titanio, de tetracloruro de titanio, en donde la cantidad de la base orgánica de Lewis es tal que proporciona por lo menos un grupo funcional (como anteriormente se ha definido) por cada molécula del tetracloruro de titanio;
- 2) al menos un compuesto de organo-aluminio; y
- 3) al menos un compuesto orgánico de base de Lewis que contiene por lo menos un átomo de fósforo, o como mínimo una amina.

25 El compuesto de base de Lewis que es el componente (1) (B) es convenientemente: hexametilfosfotriamida; 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido; N,N,N',N'-tetrametiletilfosforodiamidato ó N,N,N',N',N"-pentametil-N"-β-dimetilaminoetil-fosfotriamida.

30 El compuesto de organo-aluminio es preferiblemente un compuesto de trialquil-aluminio o un haluro de

5 dialquil-aluminio, por ejemplo trietil-aluminio o haluro de dietil-aluminio, o una mezcla de ambos. Si el compuesto de organo-aluminio es un haluro de dialquil-aluminio, se ha encontrado que es deseable someter el componente (1) del sistema catalítico a otro tratamiento. Tratamientos adecuados incluyen el lavado del componente (1) con un hidrocarburo inerte o la suspensión del componente (1) en una solución de un material capaz de reaccionar con el  $TiCl_4$  presente en el componente (1), tal como cloruro de dietil-aluminio.

10 La base de Lewis que es el componente (3) del catalizador, es convenientemente: hexametilfosfotriamida; 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido o tetrametiletildiamina.

15 Los catalizadores de la presente invención son particularmente adecuados para la polimerización y copolimerización de mono- $\alpha$ -olefinas, poniendo en contacto al menos una mono- $\alpha$ -olefina con dicho catalizador.

20 Más específicamente, se proporciona un procedimiento para la producción de un polímero de una mono- $\alpha$ -olefina en donde por lo menos una mono- $\alpha$ -olefina se pone en contacto con un catalizador de polimerización que comprende:

- 25 1) Un componente de trihaluro de titanio obtenido por molienda, convenientemente molienda, de un trihaluro de titanio (componente A), en presencia de 5 a 75 % molar, preferiblemente 5 a 50 % molar, con respecto al trihaluro de titanio, de un compuesto orgánico de base de Lewis que contiene al menos un átomo de fósforo (componente B) y de 1 a 50 % molar, preferiblemente de 5 a 30 % molar, con respecto al
- 30

trihaluro de titanio, de un tetrahaluro de titanio (componente C), en donde la cantidad de componente (B) es tal que proporciona por lo menos un grupo funcional (como anteriormente se ha definido) por cada molécula del tetrahaluro de titanio; y

5

2) al menos un compuesto organometálico de aluminio o de un metal de no transición del grupo IIA del sistema periódico, o un complejo de un compuesto organometálico de un metal de no transición del grupo IA ó IIA del sistema periódico y un compuesto de organo-aluminio; y opcionalmente

10

3) al menos un compuesto orgánico de base de Lewis; y/o

4) un polieno sustituido o insustituido.

Mediante el procedimiento de la presente invención se puede polimerizar cualquier monómero mono- $\alpha$ -olefínico que sea capaz de polimerizarse utilizando un catalizador Ziegler. De éste modo, monómeros que pueden ser polimerizados mediante el presente proceso, incluyen buteno-1 y 4-metilpenteno-1, y particularmente propileno. Estas olefinas se pueden copolimerizar conjuntamente, pero se prefiere efectuar la copolimerización con etileno, utilizando convenientemente un proceso de polimerización secuencial tal y como se describe en las patentes británicas nos. 970.478; 970.479 y 1.014.944.

15

20

25

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

30

Ya es bien conocido que los catalizadores del tipo "Ziegler" son susceptibles a los efectos de las impurezas y puede afectarse la actividad y estereoespecificidad de tales catalizadores de un modo perjudicial mediante la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, particularmente oxígeno y compuestos polares tales como agua y alcohol en el monómero y/o diluyente cuando se utiliza. De éste modo, para la polimerización de monómeros olefínicos utilizando catalizadores Ziegler, es conocido utilizar monómeros y diluyentes puros. Sin embargo, cuando se utilizan los catalizadores según la presente invención, estos se pueden utilizar en proporciones más pequeñas que el catalizador convencional de tipo Ziegler y, en consecuencia, son más susceptibles a cualquier impureza presente en el sistema. Por lo tanto, para utilizarse con el catalizador de la presente invención, es deseable que los monómeros y cualquier diluyente que sea de pureza comercial, se sometan a un procedimiento de purificación adicional.

Se puede usar cualquier tratamiento de purificación adecuado, pudiéndose llevar a cabo, si se desea, en más de una etapa. El tratamiento de purificación particular empleado dependerá 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 contenidas en el monómero o diluyente, por ejemplo como se describe en las patentes británicas nos. 1.111.493 y 1.226.659. Empleando los catalizadores según la presente invención, la polimerización se puede efectuar en presencia o ausencia de un diluyente inerte,

tal como un hidrocarburo parafínico adecuadamente purificado. Si no se emplea un diluyente, 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 efectuar utilizando cualquier técnica adecuada para llevar a cabo una reacción gas/sólido, tal como un sistema reactor en lecho fluidizado o un reactor del tipo mezclador de cinta.

La polimerización se puede efectuar discontinua o continuamente. Los componentes catalíticos se pueden introducir en el recipiente de polimerización por separado, pero se prefiere, particularmente si la polimerización ha de efectuarse continuamente, mezclar conjuntamente todos los componentes catalíticos antes de que se introduzcan en el reactor de polimerización. Alternativamente, no se añade la totalidad del catalizador al comienzo de la polimerización. De este modo, se puede añadir una proporción del catalizador para iniciar la polimerización y añadirse entonces cantidades adicionales de uno o más de los componentes catalíticos en una o más veces durante la polimerización. Convenientemente, se añade por lo menos el 25 % de cada componente catalítico para iniciar la polimerización, añadiéndose el resto de los componentes catalíticos durante la polimerización. Puesto que la alimentación de una lechada del trihaluro de titanio, que es un compuesto sólido, puede que no sea conveniente, se prefiere añadir la totalidad del componente trihaluro de titanio junto con parte de cada uno de los otros componentes catalíticos, para iniciar la polimerización, añadiéndose el resto de los otros componentes catalíticos durante la polimerización. Es conveniente que en cualquier mezclado

de los componentes catalíticos, no se permita que el trihaluro de titanio entre en contacto con cualquier compuesto orgánico de base de Lewis que está presente como componente (3) en ausencia del compuesto organometálico que es el componente (2) del catalizador.

La polimerización se puede efectuar en presencia de un agente de transferencia de cadenas tal como hidrógeno o un dialquil-zinc, con el fin de controlar el peso molecular del producto formado. Si se emplea hidrógeno como agente de transferencia de cadenas, éste se utiliza convenientemente en una cantidad de 0,01 a 5 %, particularmente de 0,10 a 2 % molar, con respecto al monómero. La cantidad de agente de transferencia de cadenas dependerá de las condiciones de polimerización, especialmente de la temperatura, la cual es normalmente de 20 a 100°C, con preferencia de 50 a 80°C.

Empleando los catalizadores según la presente invención, en particular los catalizadores que incluyen también otra base orgánica de Lewis como componente (3) del catalizador, se ha podido polimerizar propileno para obtener un elevado rendimiento, con respecto a la cantidad de catalizador usado, 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 en donde es necesario una etapa de eliminación del catalizador.

Por lo tanto, cuando se utiliza un catalizador que contiene tricloruro de titanio, se puede obtener un polímero de propileno en donde el contenido en titanio del polímero derivado del catalizador residual en el polímero, no

es superior a unas 100 partes por millón (ppm), preferiblemente no superior a 80 ppm, en peso, siendo el módulo de flexión del polímero de por lo menos  $1,10 \text{ GN/m}^2$ .

5 El módulo de flexión del polímero es el módulo medido por el aparato descrito en Polymer Age, Marzo 1970, páginas 57 y 58 para una deformación de piel del 1 % después de 60 segundos a  $23^\circ\text{C}$  y humedad relativa del 50 %, empleando muestras de ensayo preparadas como en los ejemplos 88 y 89.

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

15 En general, los polímeros obtenidos por el proceso de la presente invención, particularmente 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 al menos  $1,20 \text{ GN/m}^2$  y el módulo de flexión puede ser tan elevado como  $1,35 \text{ GN/m}^2$ . De este modo, 20 mediante el proceso de la presente invención se pueden preparar homopolímeros de propileno que tienen un módulo de flexión del orden de 1 a  $1,45 \text{ GN/m}^2$ .

25 El polímero de propileno se puede obtener mediante la presente invención, como producto directo de polimerización, obteniéndose sin someter el polímero a tratamiento alguno para separar o bien residuos catalíticos o bien materiales poliméricos indeseables tales como polímeros atácticos, polímeros de baja cristalinidad o polímeros cristalinos 30 de bajo peso molecular, del producto de polimerización.

Si bien los polímeros se pueden obtener sin un proceso de extracción, se puede incrementar el módulo de flexión mediante extracción con un disolvente adecuado, por ejemplo heptano.

5 Se pueden obtener polímeros que tienen un elevado peso molecular, tal y como viene indicado por el índice de flujo en fundido medido según el método de ensayo ASTM D 1238-70, empleando la condición N (es decir, una temperatura de 190°C y un peso de 10 kg). De este modo, los polímeros tienen un índice de flujo en fundido inferior a 200, preferiblemente inferior a 100, particularmente inferior a 50, por  
10 ejemplo entre 5 y 50.

Diversos aspectos de la presente invención se describirán ahora con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales son ilustrativos de la invención.

15 EJEMPLO 1

En un molino de acero inoxidable de 15,2 cm de longitud y 7,9 cm de diámetro, y equipado internamente con cuatro tiras metálicas se introducen 200 bolas de acero inoxidable de 12,7 mm de diámetro y 200 bolas acero inoxidable  
20 de 6,35 mm de diámetro. El molino se sella, se evacua a 0,2 mm de mercurio y se purga con nitrógeno, efectuándose la evacuación y el purgado un total de seis veces para proporcionar una atmósfera de nitrógeno en el molino. A continuación, se introducen en el molino unos 20 g de tricloruro de titanio  
25 (Stauffer-AA), como un sólido, seguido inmediatamente por 10 % molar (basado en el contenido en  $TiCl_3$  de Stauffer-AA) de tetracloruro de titanio y 30 % molar (igualmente con respecto al contenido en  $TiCl_3$  de Stauffer-AA) de hexametilfosfotriamida. La hexametilfosfotriamida se introduce en el mo-  
30 lino desde una jeringa. Una vez introducidos todos los aditi-

vos en el molino, éste se hace girar a 120 rpm durante 64 horas. Al molino no se aplica ni calentamiento ni enfriamiento.

5 después de la molienda durante 64 horas, se detiene la rotación del molino y el producto de tricloruro de titanio se suspende en un diluyente hidrocarbonado inerte y se separa rápidamente del molino.

EJEMPLOS 2 a 27

10 Se lleva a cabo otra serie de moliendas utilizando la misma técnica general descrita en el ejemplo 1. Los detalles de todas las moliendas (incluyendo el ejemplo 1) se muestran en la Tabla 1 junto con otros experimentos comparativos (identificados por letras) en los cuales el tricloruro de titanio se moltura solo, o con tetracloruro de titanio solamente, o con base de Lewis solamente.

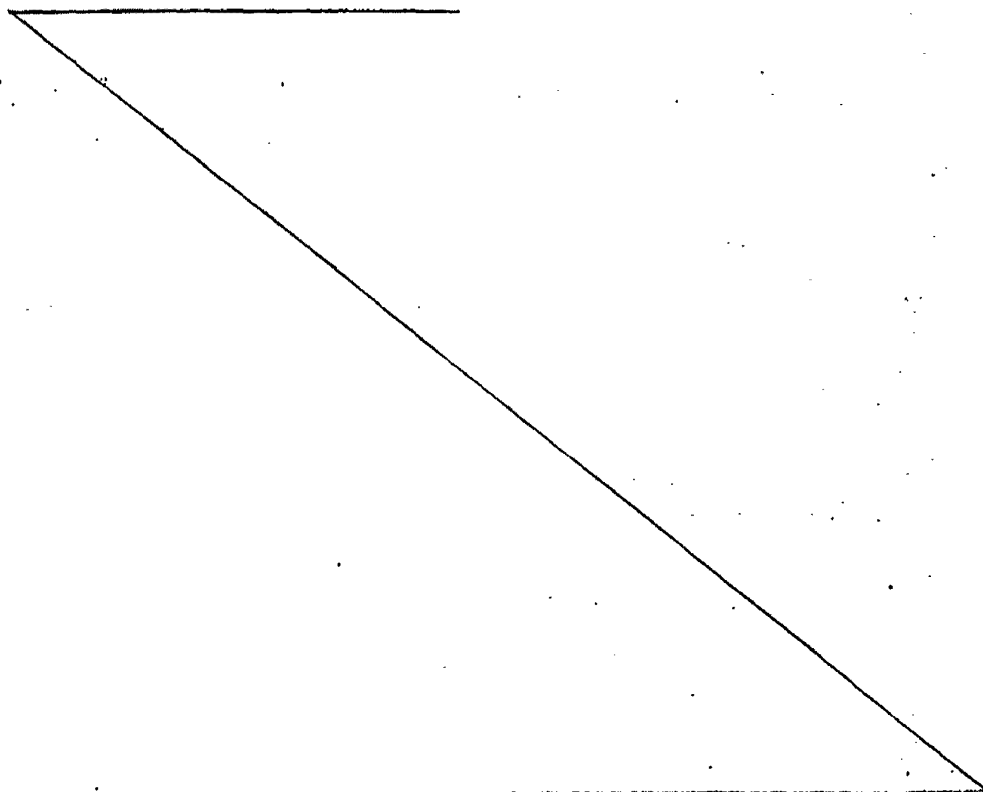


TABLA 1

Ejemplo No. (a)	Moles % TiCl <sub>4</sub> (b)	Base de Lewis		Tiempo de molienda (hrs) (d)
		Tipo (c)	Moles % (b)	
1	10	HMPT	30	64
2	10	HMPT	20	24 <sup>***</sup>
3*	10	HMPT	30	64 <sup>***</sup>
4*	10	HMPT	30	64
5*	10	HMPT	30	16+24
6	10	HMPT	35	64
7	10	HMPT	35	88
8	10	HMPT	40	88
9	10	HMPT	40	64
10	20	HMPT	35	64
11	20	HMPT	40	64
12	20	HMPT	40	112
13	10	HMPT	60	64
14	20	HMPT	60	64
15	25	HMPT	60	64
16	5	DDDFO	20	16+24 <sup>***</sup>
17	10	DDDFO	25	16+24
18	10	DDDFO	30	16+24
19	15	DDDFO	30	16+24 <sup>***</sup>
20	15	DDDFO	35	16+24
21	20	DDDFO	35	16+24
22	20	DDDFO	40	16+24
23	25	DDDFO	40	16+24
24	10	PDEPT	10	16+24
25	10	PDEPT	15	16+24
26	15	PDEPT	10	16+24

TABLA I (Continuación)

Ejemplo No. (a)	Moles % TiCl <sub>4</sub> (b)	Base de Lewis		Tiempo de molienda (hrs) (d)
		Tipo (c)	Moles % (b)	
27	15	PDEPT	15	16+24
A	0	-	0	64 <sup>***</sup>
B	0	-	0	112 <sup>***</sup>
C*	0	-	0	64
D	0	-	0	64
E	0	HMPT	10	64 <sup>***</sup>
F	0	HMPT	20	64
G	0	HMPT	30	64
H	0	HMPT	50	64
J	10	-	0	24 <sup>***</sup>
K	0	DDDPO	11	24
L	0	DDDPO	30	24
M	0	DDDPO	40	24
N	0	PDEPT	8,4	24
P	0	PDEPT	11,0	24
Q	0	PDEPT	16,7	24

Observaciones en la Tabla 1

- (a) En los ejemplos marcados con un asterisco (\*), la molienda se efectúa utilizando solo 200 bolas de 12,7 mm de diámetro.
- (b) Moles % basado en el TiCl<sub>3</sub> presente en Stauffer-AA.
- (c) HMPT es hexametilfosfotriamida.  
DDDPO es 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido.  
PDEPT es N,N,N',N',N''-pentametil-N''-β-dimetilaminoetilfosfotriamida.
- (d) La suma de dos veces indica que Stauffer-AA se moltura

TiCl<sub>4</sub> durante el primer periodo y la base de Lewis se añade durante el segundo periodo. En los ejemplos marcados con \*\*\*, la molienda se efectúa con el molino en una caja cerrada y la temperatura del aire de la caja, al final de la molienda, es de 38°C.

En los ejemplos marcados con \*\*\*\*, se pulveriza agua a 20°C en el exterior del molino.

#### EJEMPLOS 28 A 57

Para polimerizar propileno se emplean los productos de tricloruro de titanio de los ejemplos 1 a 27 y de los ejemplos comparativos.

El propileno usado para la polimerización ha sido purificado pasando propileno gaseoso a través de una columna (76,2 mm de diámetro, 90 cm de longitud) que contiene gránulos de 1,6 mm de alúmina Alcoa F1 a 50-60°C, y 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°C, condensando el gas de salida y pasando el propileno líquido a través de 4 columnas (todas ellas de 76,2 mm de diámetro; dos de ellas con una longitud de 90 cm; y otras dos con una longitud de 180 cm) 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 volúmen a < 1 ppm en volúmen y el contenido en oxígeno desde 1-2 ppm en volúmen a < 0,5 ppm en volúmen. 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.

Un matr az 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 un punto de ebullición de 170-175 C aproximadamente. El diluyente se evacua a 60 C, se purga con nitrógeno y se evacua, cuyo tratamiento reduce eficazmente el contenido en agua y en oxígeno del diluyente a un valor inferior a 10 ppm en peso. A continuación, el diluyente se satura con el propileno purificado a una presión de 1 atmósfera. Se introducen 8 mmoles de trietil-aluminio, seguido por 4 mmoles de hexametilfosfotriamida. Después de media hora, se introducen 2 mmoles de  $TiCl_3$  obtenido como se ha descrito en los ejemplos anteriores. La presión del recipiente de reacción se mantiene en una atmósfera mediante suministro de 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 de líquido sobrenadante para determinar la concentración de polímero soluble disuelto en el diluyente de polimerización. El sólido se filtra y se lava tres veces con éter de petróleo y se seca en un horno de vacío a 120 C durante 1 hora. El rendimiento en sólido más polímero soluble calculado equivale, dentro del error experimental, a la pérdida de propileno desde la bureta.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 2, indicándose los ejemplos comparativos mediante letras.

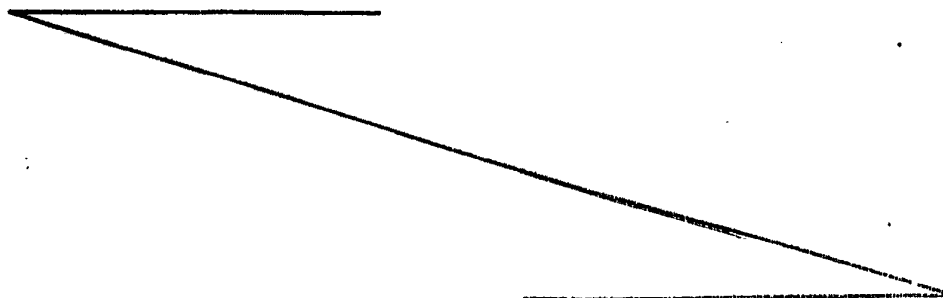


TABLA 2

Ejemplo No. (f)	Tipo de $TiCl_3$ (g) <sup>3</sup>	Rendimiento de polímero sólido (g/mMol) (h)	% en peso de polímero soluble (i)
28	1	41,9	3,0
29	2	35,8	5,6
30	3	51,6	3,6
31*	3	43,3	3,0
32	4	53,6	1,9
33	5	43,7	1,9
34**	5	67,6	1,6
35***	5	48,3	2,9
36	6	53,3	2,8
37	7	38,5	2,3
38	8	37,7	2,4
39	9	26,4	3,3
40	10	26,8	3,5
41	11	38,5	1,7
42	12	38,9	2,5
43	13	38,6	1,7
44	14	7,3	4,1
45	15	15,8	5,1
46	16	51,6	3,1
47	17	67,1	2,4
48	18	55,6	1,9
49	19	57,2	1,9
50	20	51,2	3,0
51	21	57,6	2,7
52	22	50,4	2,3
53	23	26,5	2,9

TABLA 2 (Continuación)

Ejemplo No. (f)	Tipo de $TiCl_3$ (g) <sup>3</sup>	Rendimiento de polímero sólido (g/mMol) (h)	% en peso de polímero soluble (i)
54	24	56,2	3,6
55	25	26,2	4,9
56	26	59,8	3,1
57	27	51,5	2,9
R	A	26,1	11,8
S	B	33,7	9,0
T	C	34,0	10,1
U	D	33,4	9,9
V	E	47,1	6,2
W	F	44,7	4,0
X	G	23,4	5,1
Y	H	8,8	4,6
Z	J	46,7	7,0
AA	K	33,7	9,0
AB	L	31,5	4,7
AC	M	23,0	5,6
AD	N	29,6	8,4
AE	P	17,4	10,2
AF	Q	8,9	9,7

Observaciones a la Tabla 2

(f) <sup>\*\*</sup>En esta polimerización, el HMPT se sustituye por 4 mmoles de DDPO.

<sup>\*\*\*</sup>Esta polimerización se efectúa durante un tiempo de 5 horas.

<sup>\*\*\*</sup>En esta polimerización se omite el HMPT.

(g) El número o letra se refiere al ejemplo o ejemplo compa-

- rativo que describe la molienda del componente  $TiCl_3$ .
- (h) Basado en el polímero sólido solamente con respecto al contenido en  $TiCl_3$  del catalizador.
- (i) % basado en polímero total (sólido + soluble) formado.

5

EJEMPLOS 58 a 70

Se repite el procedimiento de los ejemplos 28 a 57, excepto que la hexametilfosfotriamida se sustituye por otros compuestos de bases de Lewis. Los detalles y resultados de la polimerización, se muestran en la Tabla 3.

10

TABLA 3

Ejemplo No.	Tipo de $TiCl_3$ (g)	Base de Lewis		Rendimiento de polímero sólido (g/mMol) (h)	% en peso de polímero soluble (i)
		Tipo (j)	Cantidad (mMol)		
58	17	DDDPO	4	54,3	2,0
59	18	DDDPO	4	52,8	1,7
60	19	DDDPO	4	54,1	1,5
61	20	DDDPO	4	45,0	2,3
62	21	DDDPO	4	49,1	2,3
63	22	DDDPO	4	42,9	2,1
64	18	TMED CHT	1 1	33,5	0,8
65	21	TMED CHT	1	32,3	1,3
66	22	TMED CHT	1	24,3	1,1
67	26	TMED CHT	1	33,9	1,4
68	27	TMED CHT	1	31,3	1,6
69	17	TMED	2,5	37,1	0,9

TABLA 3 (Continuación)

Ejemplo No.	Tipo de $TiCl_3$ (g)	Base de Lewis		Rendimiento de polímero sólido (g/mMol) (h)	% en peso de polímero soluble (i)
		Tipo (j)	Cantidad (mMol)		
70	20	TMED	2,5	27,3	0,8

Observaciones a la Tabla 3

(g), (h) e (i), como en las observaciones a la Tabla 2.

(j) DDDPO se define como en la observación (c) a la Tabla 1.

TMED es tetrametiletildiamina.

CHT es cicloheptatrieno.

EJEMPLOS 71 A 81

Se repite el procedimiento de molienda del ejemplo 1 excepto que en todos los casos el Stauffer-AA se molió inicialmente con  $TiCl_4$  durante 16 horas, añadiéndose la base de Lewis y continuándose la molienda durante 24 horas más. En todos los casos, la temperatura se controla pulverizando continuamente agua a temperatura conocida, alcanzada por medio de un baño de calentamiento o enfriamiento, sobre el molino.

Los productos molidos se utilizan entonces para polimerizar propileno utilizando las condiciones de los ejemplos 28 a 57, a excepción de que se utiliza DDDPO en lugar de hexametilfosfotriamida. Los resultados se indican en la Tabla 4.

TABLA 4

Ejemplo No.	Condiciones de molienda			Resultados de poli- merización		
	Cantidad TiCl <sub>4</sub> (mMol)	Base de Lewis		Temperatú- ra del agua de enfria- miento (°C)	Rendimien- to de po- límero sólido (g/mMol) (h)	% en peso de po- límero soluble (i)
		Tipo (k)	Cantidad (mMol)			
71	10	DDDPO	30	2	47,1	3,3
72	10	DDDPO	30	20	54,5	2,1
73	10	DDDPO	30	40	43,1	2,6
74	15	DDDPO	30	2	62,5	2,3
75	15	DDÉPO	30	10	59,4	1,9
60	15	DDDPO	30	20	54,1	1,5
76	15	DDDPO	30	30	54,2	2,2
77	15	DDDPO	30	40	41,1	1,8
78	20	DDDPO	40	2	38,2	2,7
79	20	DDDPO	40	40	26,8	2,8
80	10	TEPD	25	2	71,7	4,3
81	10	TEPD	30	2	58,9	2,3
AG	0	TEPD	15	2	26,0	6,5

Observaciones a la tabla 4

(h) e (i), como en las observaciones a la tabla 2.

5 (k) DDDPO se define como en la observación (c) a la Tabla 1.

TEPD es N,N,N',N'-tetrametiletil-fosforodiamidato.

EJEMPLOS 82 A 87

Se lleva a cabo una serie de polimerizaciones uti-  
lizando materiales de tricloruro de titanio molturados y la-  
vados con tolueno.

El procedimiento de lavado se efectúa permitiendo que sedimente una lechada que contiene aproximadamente 50 mmoles de tricloruro de titanio. El líquido sobrenadante se retira por decantación. El sólido se re-suspende, a temperatura ambiente, en 100 ml de tolueno, que había secado con sodio y purgado con nitrógeno. La mezcla se agita durante 15 minutos, se deja sedimentar y se decanta el líquido sobrenadante. Este procedimiento con tolueno se repite 5 veces más y entonces se efectúa 3 veces con 100 ml del diluyente hidrocarbonado utilizado en los ejemplos anteriores. El sólido se suspende finalmente en 200 ml del diluyente hidrocarbonado.

La polimerización se efectúa durante un periodo de 3 horas utilizando el procedimiento ampliamente descrito en los ejemplos 28 a 57. El propileno usado contiene 0,12 % molar de hidrógeno, con respecto al propileno. El sistema catalítico consiste en 10 mmoles de cloruro de dietil-aluminio, 0,75 mmoles de hexametilfosfotriamida y 2 mmoles de un material de tricloruro de titanio. En la Tabla 5, aparecen otros detalles así como los resultados obtenidos.

TABLA 5

Ejemplo No.	TiCl <sub>3</sub>		Rendimiento de polímero sólido (g/mMol) (h)	% en peso de polímero soluble (i)
	Tipo (g) (l)	Lavado		
82	17	No	18,3	0,5
83	17	Si	20,8	0,6
84	18	No	10,6	0,4
85	18	Si	16,0	0,5
86	81	No	15,2	0,9
87	81	Si	20,2	0,8

Observaciones a la Tabla 5

(g), (h) e (i), como en las observaciones a la tabla 2.

(l) 81 se refiere a la forma de  $TiCl_3$  usado en el proceso de polimerización del ejemplo 81.

EJEMPLOS 88 Y 89

5           Se moltura  $TiCl_3$  (Stauffer-AA) con tetracloruro de  
titanio (10 % molar con respecto a  $TiCl_3$ ) y DDDPO (25 % mo-  
lar con respecto a  $TiCl_3$ ) utilizando el procedimiento del  
ejemplo 1, excepto que el  $TiCl_3$  se moltura inicialmente con  
10  $TiCl_4$  durante 16 horas y se añade el DDDPO, continuándose la  
molienda durante 24 horas más. El sólido se suspende en di-  
luyente hidrocarbonado y se retira del molino. Una muestra  
de la suspensión que contiene 90 mmoles de  $TiCl_3$  se lava con  
15 tolueno y a continuación con diluyente hidrocarbonado, como  
se ha descrito en los ejemplos 82 a 87, utilizando 150 ml de  
líquido para cada etapa de lavado, tras lo cual se suspende  
el sólido en 300 ml del diluyente. El material de tricloruro  
de titanio lavado se utiliza entonces como componente de un  
catalizador para la polimerización de propileno.

20           La polimerización se efectúa en un autoclave de  
acero inoxidable de una capacidad total de 8 litros, y que  
está equipado con una camisa de circulación de agua y un agi-  
tador de tipo ancla vertical. El autoclave se calienta a 70°C,  
se evacua y el vacío se libera con propileno (purificado como  
25 en los ejemplos 28 a 57). El autoclave se evacua entonces  
de nuevo y se repite el procedimiento cinco veces, y final-  
mente el autoclave se lleva a una presión de 0,14 kg/cm<sup>2</sup> manomé-  
tricos con gas propileno a 25°C. Se añade al autoclave una  
solución en heptano que contiene 50 g/mmoles de cloruro de  
30 dietilaluminio, seguido por hexametilfosfotriamida y por  
material de tricloruro de titanio lavado, cuya preparación

se ha descrito anteriormente. Al autoclave se añaden 5 litros de propileno líquido inmediatamente después de la adición del tricloruro de titanio, 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 (250 g-mmole) y la temperatura del contenido del autoclave se eleva a 65°C en 10 minutos. El hidrógeno es hidrógeno comercialmente disponible (99,99 % de pureza) que ha sido purificado adicionalmente mediante su paso a través de una columna (20,32 cm x 120 cm 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 30,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Se añade más hidrógeno (en cada ocasión, 45 g-mmole) cada 30 minutos. Después de la polimerización durante 4 horas, el autoclave se ventila en un periodo de 10 minutos para separar el propileno sin polimerizar, obteniéndose un polvo gris de libre fluencia. En la Tabla 6, aparecen las proporciones de hexametilfosfortriamida y tricloruro de titanio, junto con los resultados de polimerización obtenidos.

TABLA 6

Ejemplo No.	Cantidad TiCl <sub>3</sub> (mMol)	Cantidad HMPT (mMol)	Rendimiento de polímero sólido (g/mMol) (h)	% en peso de polímero soluble en xileno	Módulo de flexión
88	2	1	662	3,9	1,44
89	1	0,5	835	5,1	1,31

Observaciones a la Tabla 6

(h) Como en las observaciones a la Tabla 2.

5 (m) La proporción de polímero soluble en xileno se determina  
añadiendo 1 g de polímero sólido a 50 ml de xileno y calentando  
la mezcla a la temperatura de ebullición bajo condiciones  
de reflujo y manteniendo esta temperatura hasta que se ha disuelto  
completamente el polímero. La solución se enfría a 20°C y se  
mantiene a esta temperatura, con agitación, durante 18 horas.  
10 El polímero precipitado se separa por filtración a 20°C y se  
determina la proporción de polímero que permanece disuelto en el  
xileno, mediante evaporación de la solución hasta sequedad.

(n) El módulo de flexión se mide utilizando un aparato de viga  
cantilever como se describe en Polymer Age, Marzo 1970, páginas  
15 57 y 58. La deformación de una tira de ensayo, a una deformación  
de piel del 1 %, después de 60' segundos, a 23°C y una humedad  
relativa del 50 %, se mide entonces. La tira de ensayo tiene unas  
dimensiones de aproximadamente 150 x 19 x 1,6 mm y se prepara del  
siguiente modo: Se mezclan 20 23 g del polímero con 0,1 % en peso  
de un antioxidante ('Topanol' CA) y la mezcla se añade a un  
plastificador Brabender a 190°C, 30 rpm y bajo una carga de 10 kg,  
para convertirla a 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 pre-calienta durante un periodo de 6 minutos, bajo una presión  
suficiente para hacer que el polímero fluya a través de la  
plantilla, es decir una fuerza aplicada de 1 tonelada aproximadamente,  
después del periodo de pre-calentamiento, la fuerza aplicada se  
30 eleva a 15 toneladas en incrementos de 5 tone-

5 ladas, desgasificándose (es decir liberando la presión) cada 5 toneladas. Después de 2 minutos a 15 toneladas, se enfría la prensa por medio de aire y agua durante 10 minutos hasta que se alcanza la temperatura ambiente. La placa obtenida se corta 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 15°C por hora.

10 EJEMPLOS 90 a 92

Se repite el procedimiento de los ejemplos 88 y 89 utilizando formas diferentes de tricloruro de titanio, un compuesto diferente de organoaluminio, una base de Lewis diferente y cantidades diferentes de hidrógeno. Se mezcla una solución de trietil-aluminio (8 g/mmole) en n-heptano con 0,8 g-mmole de tetrametiletildiamina y 0,8 g-mmole de 1,3,5-cicloheptatrieno y la mezcla se inyecta en el autoclave, seguido por una suspensión que contiene 1 g-mmol de un material que contiene tricloruro de titanio. Se añaden inicialmente 200 g-mmole de hidrógeno y se añaden cantidades adicionales de hidrógeno (20 g/mmole) 10, 25, 45, 80 y 120 minutos desde el momento de la primera adición de hidrógeno. La polimerización se termina después de 2,5 horas.

25 En la tabla 7, se ofrecen otros detalles relativos a la forma de tricloruro de titanio empleado, así como los resultados de polimerización obtenidos.

TABLA 7

Ejemplo No.	Tipo de $TiCl_3$ (g) (p)	Rendimiento de polímero sólido (g/mMol)	Ti (% en peso ppm) (q)	MFI (r)	% en peso de solubles residuales	Módulo de flexión <sub>-2</sub> (GNm <sup>-2</sup> ) (n)
90	5	600	87	18,0	6,9	1,36
91	26	570	100	20	6,4	1,33
92	92	450	139	22	6,1	1,23

Observaciones a la Tabla 7

- (g) y (h), como en las observaciones a la Tabla 2.
- 5 (n) como en las observaciones a la Tabla 6.
- (p) El catalizador 92 es similar al catalizador 18, pero todos los componentes se añaden al molino inicialmente y se efectúa la molienda durante 64 horas.
- 10 (q) El contenido en titanio se determina experimentalmente mediante espectrometría de fluorescencia por rayos X. Los rayos X incidentes se obtienen a partir de un ánodo de cromo. Las relaciones de intensidad neta de las líneas  $Ti_{K\alpha}$  se comparan con aquellas obtenidas a partir de muestras que habían sido también analizadas químicamente. La precipitación del análisis es de
- 15  $\pm 1$  ppm para Ti.
- (r) El índice de flujo en fundido se mide por el método de ensayo ASTM D 1238-70, condición N (190°C y 10 kg).
- 20 (s) Determinado de forma similar a los solubles en xileno (observación (m) a la tabla 6) excepto que el líquido es el diluyente hidrocarbonado descrito en los ejemplos 28 a 57, la mezcla se calienta a 185°C y a continuación se enfria y se filtra a 60°C.

EJEMPLOS 93 y 94

Para polimerizar propileno, en fase gaseosa, se utiliza el material de tricloruro de titanio descrito en los ejemplos 88 y 89. La polimerización se efectúa en un autoclave de acero de 8 litros de capacidad, equipado con un agitador/rascador de tipo ancla. Al autoclave, se añaden, con agitación, a 70°C, 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 a continuación se vuelve a evacuar el autoclave. Este procedimiento se repite 5 veces más en una hora y media para dejar una atmósfera de propileno. El agitador se detiene y se añade 50 g-mmole de cloruro de dietil-aluminio en heptano. El contenido del autoclave se agita durante un minuto, añadiéndose entonces hexametilfosfotriamida con el agitador parado. El autoclave se agita durante un minuto más y se añaden 2 g- mmole 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 de almacenamiento calentado que contiene propileno líquido. Se establece una presión de 28 kg/cm<sup>2</sup> manométricos en un periodo de 30 minutos aproximadamente. La temperatura se mantiene en todo momento en 70°C. Se añade homogéneamente hidrógeno durante la etapa de presurización en una proporción de 20 mM por 7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos de subida de presión. La polimerización se efectúa a 28 kg/cm<sup>2</sup> manométricos y 70°C y el hidrógeno se añade en porciones alicuotas de 10 mM por cada 80 g de propileno líquido evaporado en el autoclave desde el recipiente de almacenamiento. Después de 4 horas de polimerización, se corta el suministro de propileno y se ventila el

autoclave a presión atmosférica. El sombrerete de gas se purga con nitrógeno y se vacía el polímero. El polímero obtenido es un polvo grisáceo de libre fluencia. El polímero inicialmente presente en el reactor tenía las siguientes características:

Contenido en Ti                    75 ppm  
 MFI                                    26  
 Módulo de flexión                1,36 GNm<sup>-2</sup>

En la tabla 8 se ofrecen otros detalles así como los resultados obtenidos.

TABLA 8

Ejemplo No.	Cantidad HMPT (mMol)	Rendimiento de polímero sólido (g/mMol) (h)	% en peso de polímero soluble en xileno (m)	Módulo de flexión (GNm <sup>-2</sup> ) (n)
93	1,0	725	ND	1,27
94	0,5	788	5,1	1,30

Observaciones a la tabla 8

ND significa "no determinado"

(h) como en las observaciones a la tabla 2

(m) y (n), como en las observaciones a la tabla 2.

EJEMPLOS 95 a 98

Se utiliza el material de tricloruro de titanio del ejemplo 72 para polimerizar propileno empleando el procedimiento de polimerización de los ejemplos 82 a 87.

El tricloruro de titanio se utiliza o bien como se obtiene del molino o bien después de ponerle en contacto con cloruro de dietilaluminio (DEAC). En la tabla 9, se ofre-

cen los detalles de la puesta en contacto así como los resultados de polimerización.

TABLA 9

Ejemplo No. (t)	Tratamiento de $TiCl_3$ con DEAC		Resultados de polimerización	
	Tiempo (horas)	Temp. (°C)	Rendimiento de polímero sólido g/mMol) (h)	% en peso de polímero soluble en xileno (i)
95*	Nada	-	11,5	1
96**	20	20	21,5	0,5
97***	0,5	60	15,1	0,5
98**	17	60	20,3	0,55

Observaciones a la tabla 9

(h) e (i), como en las observaciones a la tabla 2.

(t) \* el procedimiento es exactamente igual al descrito en los ejemplos 82 a 87.

\*\* se mezclan conjuntamente, en un embudo de goteo, 2 g-mMoles de  $TiCl_3$  y 10 g-mMoles de cloruro de dietilaluminio, a concentraciones de 133 mMoles/litro y 666 mMoles/litro respectivamente.

\*\*\* como en\*\* excepto que las concentraciones fueron de 2 mMoles/litro y 10 mMoles/litro respectivamente.

En los ejemplos 96 a 98, una vez terminada la puesta en contacto, el contenido del embudo de goteo se lleva al recipiente de polimerización que contiene el diluyente de polimerización, propileno, (e hidrógeno) y 0,75 g-mMoles de hexametilfosfotriamida.

Los complejos de tetracloruro de titanio con bases

de Lewis se preparan como más adelante se describe.

Preparación del complejo  $TiCl_4 \cdot DDDPO$

5 Un matraz de un litro, equipado con un soporte de sinter de cristal mediante una tapa Rotaflo, se proporciona con un agitador y un embudo de goteo. El matraz se evacua, se purga luego con nitrógeno puro y se cargan, con la tapa Rotaflo cerrada, 200 ml de heptano seco purgado con nitrógeno y  $40,25 \text{ cm}^3$  (250 mmoles) de DDDPO. El embudo contenía  $20 \text{ cm}^3$  de heptano y  $27,4 \text{ cm}^3$  (250 mmoles) de tetracloruro de titanio y esta solución se añade lentamente al contenido del matraz mientras se agita y se mantiene la temperatura por debajo de  $30^\circ\text{C}$ . Se forma un precipitado rojo anaranjado que se filtra. El sólido se lava luego dos veces con heptano y dos veces con hexano bajo nitrógeno y se seca en 15 una corriente de nitrógeno. El sólido se analiza con respecto al titanio y nitrógeno, indicando el análisis que el complejo formado es  $TiCl_4 \cdot DDDPO$ .

Preparación de un complejo de fórmula empírica  $TiCl_4 \cdot 1,5DDDPO$

20 Se preparan por separado, en heptano purificado, bajo nitrógeno, soluciones molares de tetracloruro de titanio y DDDPO. Un matraz de  $250 \text{ cm}^3$  se equipa con un tapón de suero de junta de caucho Suba y un sinter de cristal, cuya salida está taponada con un tapón de caucho. El matraz se evacua, se purga con nitrógeno puro y se pesa. Se añaden 25  $15 \text{ cm}^3$  de la solución de tetracloruro de titanio utilizando una jeringa, seguido por  $30 \text{ cm}^3$  de DDDPO. El contenido del matraz se sacude y se deposita un sólido de color marrón rojizo. El sólido se lava tres veces con pentano y se seca en vacío. Durante el lavado, se disuelve muy poca cantidad del 30 complejo en los licores de lavado. El rendimiento es de 7,68 g.

Tras el análisis, la relación atómica de fósforo a titanio, resulta ser de 1,8. Se cree que algo de DDDPO se elimina del complejo tras el lavado y el producto sólido es una mezcla de los complejos  $TiCl_4 \cdot 2DDDPO$  y  $TiCl_4 \cdot DDDPO$  en proporciones que dan la fórmula empírica de  $TiCl_4 \cdot 1,8DDDPO$ .

Preparación de  $TiCl_4 \cdot OMPA$

Se carga una molécula-gramo de octametilpirofosforamida (OMPA) y 250 ml de benceno en un matraz de tres cuellos, de un litro de capacidad, equipado con agitador, condensador, termómetro, entrada de nitrógeno y embudo de goteo.

Se añade gradualmente una molécula-gramo de tetracloruro de titanio, mediante el embudo de goteo, en una proporción tal que se mantenga la temperatura del contenido del matraz entre 25 y 30°C. Una vez añadida la totalidad del tetracloruro de titanio, se añade 500 ml más de benceno para hacer que el sólido amarillo pálido formado sea más móvil. El sólido se filtra bajo nitrógeno, se lava con n-heptano y se seca bajo vacío.

Una muestra se envía para su análisis elemental, después del secado durante la noche en vacío a 60°C.

El análisis elemental confirmó la formación de un complejo  $TiCl_4 \cdot OMPA$ .

EJEMPLOS 99 a 103

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que los complejos de  $TiCl_4$  y DDDPO, y  $TiCl_4$  y OMPA y, opcionalmente, DDDPO adicional, se cargan en los molinos, seguido por aproximadamente 20 g de Stauffer-AA. Los molinos se hacen girar a 120 rpm durante los tiempos establecidos en la tabla 10, a temperatura ambiente (20°C), sin calentamiento o enfriamiento exterior. En la tabla 10 se ofrecen otros detalles del procedimiento de molienda.

TABLA 10

Ejemplo No.	Tipo de complejo	Moles % de complejo añadido al molino	Moles % de DDDPO extra	Tiempo de molienda (horas)
99	TiCl <sub>4</sub> .DDDPO	15	Nada	64
100	"	30	"	64
101	"	15	15	40
102	TiCl <sub>4</sub> .2DDDPO	15	Nada	24
103	TiCl <sub>4</sub> .OMPA	11	"	24

EJEMPLOS 104 a 112

Se repite el procedimiento de los ejemplos 98 a 57 utilizando los materiales de los ejemplos 99 a 103. Los resultados obtenidos se ofrecen en la tabla 11.

TABLA 11

Ejemplo No. (u)	Tipo de TiCl <sub>3</sub> (v)	Rendimiento de polímero sólido (g/mMol) (h)	% en peso de polímero soluble (i)
104	99	14,6	6,9
105	100	18,8	3,4
106	101	55,3	2,2
107*	101	50,5	2,0
108**	101	26,7	0,8
109	102	65,1	3,5
110*	102	61,7	2,8
111***	102	21,5	2,7
112	103	45,3	5,8

Observaciones a la tabla 11

(h) e (i), como en las observaciones a la tabla 2.

(u) \* en esta polimerización el HMPT se sustituye por 4 mmoles de DDDPO.

5 ~~\*\*\*~~ en esta polimerización, el HMPT se sustituye por 1 mMol de tetrametiletilendiamina y 1 mMol de 1,3,5-cicloheptatrieno.

~~\*\*\*~~ en esta polimerización, el HMPT se sustituye por 3 mmoles de tetrametiletilendiamina.

10 (v) los catalizadores son los indicados en la tabla 10.

EJEMPLOS 113 y 114

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, utilizando 6,5 g de óxido de trifenilfosfina (23,4 moles%), 0,9 cm<sup>3</sup> de tetracloruro de titanio (8,2 moles %) y 20 g de tricloruro de titanio (Stauffer AA). El óxido de trifenilfosfina se añade como un sólido al molino después del TiCl<sub>3</sub> y antes del TiCl<sub>4</sub>. La molienda se efectúa durante 60 horas y el molino se mantiene a 20°C durante la molienda dirigiendo, sobre el mismo, una corriente de agua termostáticamente controlada.

20 Las polimerizaciones se efectúan utilizando el procedimiento ampliamente descrito en los ejemplos 28 a 57. En la tabla 12, aparecen otros detalles así como los resultados obtenidos. En cada caso, se utilizan 2 mmoles del producto TiCl<sub>3</sub> molido.

TABLA 12

Ejemplo No.	Compuesto de Organo-Al		HMPT (mMol)	Tiempo de polimerización (horas)	Rendimiento de sólido (g/mMol TiCl <sub>3</sub> ) (h) <sup>3</sup>	% en peso de polímero soluble (i)
	Tipo (w)	Cantidad				
113	TEA	8	4	2½	61,4	4,4
114	DEAC	5	NADA	5	14,3	1,4

25

Observaciones a la Tabla 12

(h) e (i) como en las observaciones a la tabla 2.

(w) TEA es trietil-aluminio.

DEAC es cloruro de dietil-aluminio.

N O T A

=====

5  
10  
15  
20  
25  
30

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 una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 46.966/74 de 30 de octubre de 1.974; acogiéndose 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 Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICION; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para el tratamiento de compuestos de metales de transición, en donde un trihaluro de titanio se moltura con un compuesto orgánico de base de Lewis y un tetrahaluro de titanio; caracterizado porque el compuesto orgánico de base de Lewis, contiene por lo menos un átomo de fósforo y se utiliza en una cantidad de 5 a 75 % molar, con respecto al trihaluro de titanio, siendo la cantidad del tetrahaluro de titanio de 1 a 50 % molar, con respecto al trihaluro de titanio, y siendo la cantidad del compuesto orgánico de base de Lewis tal que proporciona por lo menos un grupo funcional por cada molécula del tetrahaluro de titanio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza de 5 a 50 % molar del compuesto orgánico de base de Lewis.

5

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se utiliza de 5 a 30 % molar de tetrahaluro de titanio.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los haluros de titanio son cloruros de titanio.

10

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto orgánico de base de Lewis incluye también por lo menos un átomo de nitrógeno.

15

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto orgánico de base de Lewis es hexametil-fosfotriamida, N,N,N',N'-tetrametiletilfosforodiamidato; N,N,N',N',N"-pentametil-N"-beta-dimetilamino-etilfosfotriamida; 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-oxido y octametilpirofosforamida.

20

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad del compuesto orgánico de base de Lewis es tal que proporciona un exceso de grupos funcionales igual a 10-25 % molar de trihaluro de titanio.

25

30

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se molture conjuntamente tricloruro de titanio, hexametilfosfotriamida y tetracloruro de titanio, en una cantidad de 0,05 a 0,50, preferiblemente de 0,10 a 0,40, moles de hexametilfosfotriamida, de 0,05 a 0,50, preferiblemente de 0,05 a 0,20, moles de tetracloruro de titanio, por cada mol del tricloruro de titanio.

5 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se molturan conjuntamente tricloruro de titanio, 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido y tetracloruro de titanio, en una cantidad de 0,05 a 0,70, preferiblemente 0,20 a 0,50, moles de 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido y de 0,01 a 0,50, preferiblemente 0,05 a 0,30, moles de tetracloruro de titanio, por cada mol de tricloruro de titanio.

10 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se molturan conjuntamente tricloruro de titanio, N,N,N',N',N''-pentametil-N''-beta-dimetilaminoetil-fosfotriamida y tetracloruro de titanio, en una cantidad de 0,05 a 0,50, preferiblemente 0,05 a 0,20, moles de N,N,N',N',N''-pentametil-N''-( $\beta$ -dimetilamino-etil-fosfo-  
15 triamida y de 0,05 a 0,60, preferiblemente 0,10 a 0,20 moles de tetracloruro de titanio, por cada mol de tricloruro de titanio.

20 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la molienda se efectúa molturando a una temperatura comprendida entre -10°C y 100°C.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto orgánico de base de Lewis es hexametilfosfotriamida y la molienda se efectúa a una temperatura de 10 a 40°C.

30 13.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto orgánico de base de Lewis es 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidino-2-óxido ó N,N,N',N',N''-pentametil-N''-( $\beta$ -dimetilaminoetilfosfotriamida y la molienda se efectúa a una temperatura de 0 a 30°C.

14.- Procedimiento según la reivindicación 11, carac-

terizado porque el compuesto orgánico de base de Lewis es N,N,N',N'-tetrametiletilfosforodiamidato y la molienda se efectúa a una temperatura de -10 a +10°C.

5 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque por lo menos una parte del compuesto orgánico de base de Lewis y por lo menos una parte del tetrahaluro de titanio, se añaden como un complejo entre el compuesto orgánico de base de Lewis y el tetrahaluro de titanio.

10 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la molienda se efectúa utilizando un molino de bolas que proporciona una acción de tamboreo durante un tiempo de por lo menos 5 horas pero no superior a 100 horas.

15 17.- Procedimiento para el tratamiento de compuestos de metales de transición, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 47 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

-5 FEB. 1976

J. GONZÁLEZ AGUIRRE Y BARRIO  
D. P. Alzola L. García Fernández