



ES

11

NUMERO

14480

12

FECHA DE PRESENTACION

18 JUN. 1976

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
25534/75 2697/76	16 de junio de 1.975 23 de enero de 1.976	INGLATERRA INGLATERRA

54 FECHA DE PUBLICIDAD	55 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F; B01J	56 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

57 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE METAL DE TRANSICION

58 SOLICITANTE (ES)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W1., Inglaterra

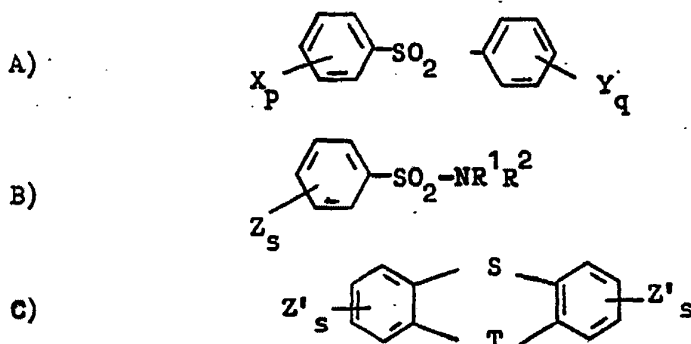
59 INVENTOR (ES)
ASHLEY DORMER BYE., ALAN BRANFROD NEWTON

60 TITULAR (ES)

61 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar compuestos de metal de transición, útiles como componentes de catalizadores para la polimerización de monómeros olefinicos.

5 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de una composición de metal de transición, que comprende mezclar al menos un compuesto de un metal de transición de los grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, con al menos un órgano compuesto de aluminio o de
10 un metal de no transición de los grupos IA ó IIA de la Tabla Periódica, para obtener un producto de reacción sólido, y poner en contacto el producto de reacción sólido con al menos un compuesto orgánico que contiene azufre de fórmula:



15 en una cantidad de 0,01 a 2 moles, del compuesto orgánico que contiene azufre, por cada átomo-gramo del metal de transición que está presente en el producto de reacción, siendo efectuado el contacto, al menos parcialmente, a una temperatura del orden de 60 a 160°C, y en donde:

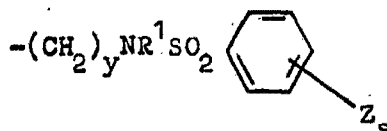
20 X, o cada X, es independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio, o un grupo $-NR^3R^4$, ó dos grupos X pueden formar conjuntamente un anillo hidrocarburo saturado o insaturado;

Y, o cada Y, es independientemente un átomo de halógeno, un

grupo alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio, o un grupo $-NR^3R^4$, ó dos grupos Y pueden formar conjuntamente un anillo hidrocarburo saturado o insaturado; o un grupo X y un grupo Y pueden estar reemplazados por un enlace entre los dos grupos fenilo unidos al grupo $-SO_2-$, siendo el enlace directo o a través de un grupo $-O-$, $-CH_2-$, $-NR^3-$, $-S-$ ó $-CO-$;

5 Z, o cada Z, es independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio, o un grupo $-NR^3R^4$, o dos grupos Z pueden formar conjuntamente un anillo hidrocarburo saturado o insaturado;

10 R^1 es un grupo hidrocarbilo;
 R^2 es un grupo hidrocarbilo o un grupo



R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo;

15 R^4 es un grupo hidrocarbilo;

p, q y s son, independientemente, un entero de 0 a 5;
y es un entero positivo;

Z' , o cada Z' , es independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio, o un grupo $-NR^3R^4$; y

20 T es un átomo de oxígeno o azufre o un grupo $-NR^1 -$ ó $-CO-$.

Por conveniencia, el compuesto orgánico que contiene azufre de fórmula A, B ó C, se denominará "un compuesto de azufre" .

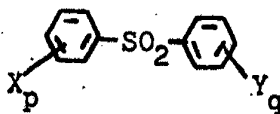
25 El metal de transición puede ser, por ejemplo, zirconio, vanadio o preferiblemente titanio y es preferible que el compuesto de metal de transición sea un haluro u oxihaluro, especialmente un cloruro. En el compuesto del metal de

transición, el metal se encuentra en un estado de valencia superior a su valencia mínima y con preferencia se encuentra en su estado de valencia máxima. Con preferencia, el compuesto del metal de transición es un líquido, o un sólido que es fácilmente soluble en hidrocarburos, particularmente hidrocarburos alifáticos, y es reducido a un producto insoluble en hidrocarburo tras el mezclado con el organocompuesto de un metal de no transición o aluminio. Un compuesto particularmente adecuado de metal de transición es tetracloruro de titanio.

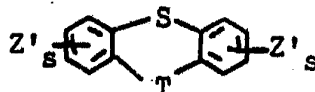
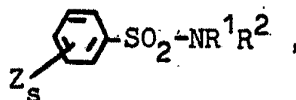
El organocompuesto de aluminio o de un metal de no transición de los grupos IA ó IIA de la Tabla Periódica (denominado a continuación "compuesto organometálico"), es uno en el cual al menos un grupo hidrocarbilo está unido a un átomo de metal bien directamente o bien a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno. El compuesto organometálico puede ser un compuesto complejo tal como $Mg(ALEt_4)_2$, o un tetraalquil de litio-aluminio. Sin embargo, es preferible que el compuesto organometálico sea un compuesto de organoaluminio y particularmente que sea o contenga un haluro de dialquilaluminio, por ejemplo cloruro de dietilaluminio o sesquicloruro de dietilaluminio, el cual puede considerarse como una mezcla equimolar de cloruro de dietilaluminio y dicloruro de etilaluminio.

Un proceso preferido según la presente invención comprende mezclar tetracloruro de titanio con un haluro de dialquilaluminio, o una mezcla que contiene un haluro de dialquilaluminio, en presencia de un hidrocarburo líquido inerte, a una temperatura de -60 a +20°C, para obtener un producto de reacción sólido que contiene dicloruro de titanio, y poner en contacto el producto de reacción con al menos un compuesto orgánico que contiene azufre de fórmula:

A)



B)



C)

en una cantidad de 0,01 a 1,50 moles del compuesto orgánico que
 5 contiene azufre por cada átomo-gramo de titanio que está pre-
 sente en el producto de reacción, efectuándose el contacto, al
 menos parcialmente, a una temperatura del orden de 60 a 160°C, y
 en cuyas fórmulas R¹, R², X, Y, Z, Z', p, q y s se definen como
 anteriormente.

10

El mezclado del compuesto del metal de transición
 con el compuesto organometálico se efectúa convenientemente añadiendo una solución, en un diluyente inerte, del compuesto organometálico a una solución, en el mismo diluyente, del compuesto del metal de transición. La temperatura a la cual se efectúa el
 15 mezclado, depende de los compuestos a mezclar entre sí. Cuando
 el compuesto organometálico es un compuesto de organoaluminio, la temperatura de mezclado es, en general, del orden de -100°C a 20°C pero, cuando se emplean haluros de dialquilaluminio, o una mezcla de los mismos con un dihaluro de dialquilaluminio,
 20 es preferible usar temperaturas de -40 a +15°C, por ejemplo
 0°C. Si se usa un agente reductor más fuerte, por ejemplo un

5 trialquilaluminio o un hidruro de dialquilaluminio, es preferible efectuar el mezclado a temperaturas inferiores, las cuales pueden ser tan bajas como de -100°C a -40°C , por ejemplo -70°C . El tiempo de mezclado dependerá de la naturaleza del compuesto del metal de transición y del compuesto organometálico, así como de las condiciones de reacción empleadas, pero en general pueden utilizarse tiempos de 30 minutos a 20 horas, particularmente de 2 a 14 horas.

10 Las proporciones relativas del compuesto del metal de transición y compuesto organometálico, dependen de los compuestos particulares, o mezclas de compuestos, que se mezclan entre sí, pero en general se utilizan de 0,2 a 2 moles del compuesto organometálico por cada mol del compuesto de metal de transición. Utilizando tetracloruro de titanio y un haluro de dialquilaluminio, o una mezcla que incluye un haluro de dialquilaluminio tal como, por ejemplo, una mezcla de un haluro de dialquilaluminio y un dihaluro de alquilaluminio, es preferible usar de 0,6 a 1,5 moles, por ejemplo 0,9 moles, del haluro de dialquilaluminio por cada mol del tetracloruro de titanio. Sin embargo, empleando tetracloruro de titanio y un trialquilaluminio o un hidruro de dialquilaluminio, es preferible usar de 0,2 a 0,4 moles del trialquilaluminio o hidruro de dialquilaluminio por cada mol del tetracloruro de titanio.

25 El producto de reacción sólido obtenido mezclando el compuesto del metal de transición con el compuesto organometálico, se separa preferiblemente del medio de reacción y se lava con un hidrocarburo líquido inerte antes de añadir el compuesto de azufre. El producto de reacción sólido puede someterse a una etapa preliminar de calentamiento antes de ponerlo en contacto con el compuesto de azufre. Esta etapa preliminar

30

de calentamiento se puede llevar a cabo a una temperatura de 60 a 160°C, con preferencia de 80 a 150°C, en especial hasta 130°C, durante un tiempo de al menos 1 minuto hasta 25 horas, por ejemplo de 2 a 14 horas. Un método conveniente de efectuar la etapa preliminar de calentamiento consiste en calentar simplemente el producto de reacción sólido a una temperatura del orden de 60 a 160°C, con preferencia de 80 a 150°C, especialmente hasta 130°C, terminar el calentamiento tras alcanzar la temperatura deseada, dejar sedimentar el sólido y separar el líquido sobrenadante. Si el producto de reacción sólido se obtiene a partir de tetracloruro de titanio, es preferible que las condiciones de calentamiento (es decir, la combinación de tiempo y temperatura) durante la etapa preliminar de calentamiento, sean tales que el producto de reacción sólido se transforme en un material rojo metastable (como más adelante se define). Por el término "material rojo metastable" se quiere dar a entender un material que contiene cloruro de titanio que es de color rojo y que, cuando se trata con éter di-n-butílico o éter di-isoamílico, cambia de color desde rojo a marrón y da lugar a un líquido sobrenadante de color oscuro. Este material rojo metastable posee en general una estructura de capas del tipo que está presente en las formas alfa o gamma del tricloruro de titanio.

La cantidad del compuesto de azufre añadido es con preferencia de al menos 0,02 y no más de 1,50, especialmente de 0,05 a 1,2, moles por cada átomo-gramo del metal de transición que está presente en el producto de reacción sólido. Sin embargo, debe apreciarse que la cantidad preferida del compuesto de azufre dependerá de la naturaleza del compuesto de azufre.

La temperatura a la cual se calienta la mezcla del producto de reacción sólido y compuesto de azufre, es con preferencia de al menos 90°C, siendo particularmente preferidas las temperaturas de 100 a 145°C. El producto de reacción sólido y el compuesto de azufre se pueden mezclar a una temperatura por debajo de 60°C, por ejemplo a temperatura ambiente, y calentarse entonces a una temperatura de 60 a 160°C. Sin embargo, si se utilizan grandes proporciones del compuesto de azufre con respecto al contenido en metal de transición del producto de reacción, por ejemplo 0,30 moles o más por cada átomo-gramo del metal de transición, siendo dependiente las proporciones del compuesto de azufre, y no habiendo sido sometido el producto de reacción sólido a la etapa preliminar de calentamiento, el producto de reacción sólido deberá calentarse preferiblemente a una temperatura del orden de 60 a 160°C antes de añadir la totalidad del compuesto de azufre. Alternativamente, puede preferirse calentar el producto de reacción sólido hasta una temperatura, y mantenerse en la misma, del orden de 60 a 160°C durante un periodo de tiempo, por ejemplo, de 15 minutos a 5 horas, y añadirse entonces el compuesto de azufre al producto de reacción sólido mientras se mantiene a la temperatura de 60 a 160°C.

La mezcla del producto de reacción sólido y compuesto de azufre se mantiene convenientemente a una temperatura de 60 a 160°C, durante al menos 30 minutos y no más de 25 horas, y con preferencia la mezcla se mantiene a la temperatura elevada durante un tiempo de 2 a 12 horas.

El calentamiento de la mezcla del producto de reacción y compuesto de azufre, a una temperatura de 60 a 160°C, se puede realizar en presencia de uno o más componentes distin-

tos, tal como un compuesto organometálico de aluminio o de un metal de no transición de los grupos IA ó IIA de la Tabla Periódica, particularmente un compuesto de organoaluminio tal como haluro de dialquilaluminio. El número de moles de cualquier componente distinto es convenientemente inferior al número de átomos-gramo del metal de transición que está presente en el producto de reacción y, convenientemente, es del orden de 0,10 a 0,40, por ejemplo 0,25 moles por cada átomo-gramo del metal de transición que está presente en el producto de reacción.

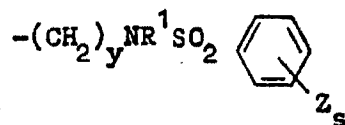
El calentamiento de la mezcla del producto de reacción y compuesto de azufre se puede efectuar en dos etapas, lavándose la mezcla después de la primera etapa y sometiéndose entonces a una etapa de calentamiento adicional.

Una vez que la mezcla ha sido calentada a la temperatura elevada, se puede lavar opcionalmente. El lavado se puede realizar decantando el licor sobrenadante, resuspendiendo el producto en una cantidad de hidrocarburo líquido fresco, dejando que sedimente el producto y decantando el licor sobrenadante. El proceso de lavado es con preferencia rotativo y puede efectuarse varias veces, por ejemplo 3 ó más. Para lavar el producto se puede usar cualquier hidrocarburo líquido adecuado. El licor sobrenadante separado en la primera decantación, se puede reciclar y utilizar para tratar una muestra adicional del producto de reacción sólido del compuesto de un metal de transición y compuesto organometálico. Si el licor es reciclado de este modo, será necesario añadir una cantidad adicional del compuesto de azufre para reemplazar la utilizada en el primer tratamiento. Alternativamente, el compuesto de azufre se puede recuperar del licor obtenido de la primera decantación y usarse entonces según se desee. Se ha encontrado que, con ciertos com-

puestos de azufre, se forman complejos que causan la aglomeración de las partículas catalíticas y, para invertir esta aglomeración, es preferible usar líquidos aromáticos tales como benceno, tolueno o xileno, para lavar el producto.

5 En el compuesto de azufre de fórmula A, si X ó Y son grupos alquilo, alcoxi o alquiltio, es preferible que el grupo contenga de 1 a 6 átomos de carbono. Es preferible que p y q sean 0 ó 1 y que los grupos X e Y sean con preferencia iguales. Los grupos R³ y R⁴ son convenientemente grupos alquilo
10 con 1 a 6 átomos de carbono. Si los grupos X e Y son reemplazados por un enlace entre los dos grupos fenilo unidos al grupo -SO₂-, el enlace es convenientemente directo a través de un átomo de oxígeno o especialmente a través de un grupo -CH₂-. Compuestos de fórmula A incluyen: difenilsulfona,
15 4(feniltio)-difenilsulfona, 4(fenoxi)difenilsulfona, 2,4'-(difenoxi)difenilsulfona, 4,4'-(difenoxi)difenilsulfona, 4,4'-diclorodifenilsulfona, 4,4'-(dimetil)-difenilsulfona, 2,4,4'-(trimetil)difenilsulfona, 6-fenilsulfoniltetralina, dibenzotiofen-5,5-dioxido, fenoxatiin-10,10-dioxido y tioxanteno-10,10-
20 dioxido.

En el compuesto de azufre de fórmula B, los grupos R¹, R² y R³ son convenientemente grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, pero uno, o ambos grupos R¹ y R² pueden ser un grupo arilo. El grupo Z puede ser un átomo de bromo o cloro
25 o un grupo fenoxi. En el grupo



y es convenientemente 1, 2 ó 3 y s es cero. Compuestos de fórmula B incluyen: N,N-dimetilbencenosulfonamida, N,N-diétil-

bencenosulfonamida, N,N-dimetilbencenosulfonamida, N,N-diethylbencenosulfonamida, N,N-dibutilbencenosulfonamida, N,N-difenilbencenosulfonamida, N-metil-N-fenil-4-bromobencenosulfonamida, N-metil-N-fenil-4-clorobencenosulfonamida, N,N-diethyl-4-fenoxibencenosulfonamida y N,N'-dibenceno-sulfonil-N,N'-dimetil-1,2-diaminoetano.

En el compuesto de azufre de fórmula C, si cada s es cero, entonces cuando T es un átomo de oxígeno, el compuesto es fenoxatiina, cuando T es un átomo de azufre, el compuesto es tiantreno y cuando T es un grupo $-NR^1-$, el compuesto es una N-hidrocarbilsfenotiazina, tal como N-metilfenotiazina. Se pueden emplear también compuestos sustituidos tales como 2,8-dimetilfenoxatiina, 3,7-dimetilfenoxatiina ó 3-metilfenoxatiina.

Se obtiene un material particularmente útil cuando el producto de reacción sólido de tetracloruro de titanio y monocloruro de dietilaluminio, o una mezcla del mismo con dicloruro de etilaluminio, se calienta a una temperatura de 60 a 160°C y se pone en contacto con tiantreno o, especialmente, fenoxatiina, 3-metilfenoxatiina, y la mezcla se calienta a una temperatura de 60 a 160°C. Podrá apreciarse que el producto de reacción sólido se calienta a 60-160°C o bien en una etapa preliminar de calentamiento o bien se calienta a una temperatura del orden de 60 a 160°C antes de añadir el tiantreno, fenoxatiina ó 3-metilfenoxatiina, añadiéndose estos últimos compuestos, al producto de reacción sólido, a la temperatura elevada deseada.

El producto obtenido por el proceso de esta invención, incluye un compuesto de metal de transición sólido, en donde el metal de transición tiene una valencia inferior a

su valencia máxima y muy preferiblemente es de la forma de tricloruro de titanio. El producto del proceso de esta invención es adecuado para utilizarse como un componente de un catalizador para la polimerización de olefinas.

5 Así, y de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende:

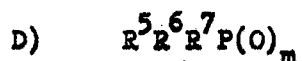
- 1) un compuesto de metal de transición sólido que es el producto de mezclar al menos un compuesto de un metal de transición de los grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, con al menos un organocompuesto de aluminio o de un metal de no transición de los grupos IA ó IIA de la Tabla Periódica, para obtener un producto de reacción sólido, y poner en contacto el producto de reacción con al menos un compuesto orgánico que contiene azufre de fórmula A), B) ó C), en una cantidad de 0,01 a 2 moles del compuesto orgánico que contiene azufre por cada átomo-gramo del metal de transición que está presente en el producto de reacción, efectuándose el contacto, al menos parcialmente, a una temperatura de 60 a 160°C, y cuyas fórmulas A), B) y C), se definen como anteriormente; y
- 2) al menos un compuesto organometálico de aluminio o de un metal de no transición del Grupo IIA del Sistema Periódico, o un complejo del compuesto organometálico del metal de no transición del grupo IA ó IIA del Sistema Periódico y un compuesto de organoaluminio.

El componente 1) del sistema catalítico es un material obtenido por el procedimiento anteriormente descrito.

El componente 2) es un compuesto organometálico que puede ser un reactivo de Grignard que está sustancial-

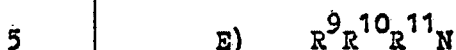
mente libre de éter o un compuesto del tipo MgR_2 en donde R es un grupo hidrocarbilo, por ejemplo $Mg(C_6H_5)_2$. Si el compuesto organometálico es un complejo, éste puede ser, por ejemplo, un material tal como $Mg/Al(C_2H_5)_4/2$ ó un tetraalquil-litio-aluminio. Sin embargo, es preferible que el componente 2) sea un compuesto de organoaluminio tal como un bis(dialquilaluminio)oxi-
5 alcanano, un bis(dialquilaluminio)óxido, un hidrocarbilsulfato de aluminio, un hidrocarbiloxi-hidrocarbiloaluminio o particularmente un trihidrocarbiloaluminio o hidruro o haluro de dihidro-
10 carbiloaluminio, especialmente un trialquilaluminio tal como trietilaluminio o un haluro de dialquilaluminio tal como cloruro de dietilaluminio. Si se desea, puede usarse una mezcla de compuestos, por ejemplo una mezcla de un trialquilaluminio y un haluro de dialquilaluminio.

15 Además de los componentes 1) y 2), el catalizador puede incluir uno o más componentes adicionales. Así, el catalizador puede incluir al menos un compuesto orgánico de base de Lewis (componente 3). Este componente orgánico de base de Lewis puede ser un material del tipo que se utiliza en la pro-
20 ducción del componente 1) del catalizador, es decir un compuesto orgánico que contiene azufre de fórmula A), B ó C). Sin embargo, se pueden usar otros compuestos orgánicos de base de Lewis, tal como, por ejemplo, tioésteres y ésteres tales como metacrilato de metilo; éteres y tioéteres; alcoholes y tioles;
25 cetonas y tiocetonas; compuestos de organosilicio tal como los silanos y xilosanos; amidas tal como formamida; urea y tiourea y los derivados sustituidos de las mismas, tal como N,N,N',N'-tetrametilurea y alcanolaminas tal como β -dimetilaminoetanol. Los otros compuestos orgánicos de base de Lewis pueden ser ma-
30 teriales de fórmulas



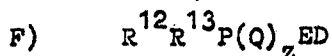
en donde R^5 , R^6 y R^7 son, independientemente, un grupo alquilo o arilo, o un grupo $-NR_2^8$ ó $-OR^8$;

R^8 es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y m es cero o 1; ó



en donde R^9 y R^{10} son independientemente un grupo hidrocarbilo; y R^{11} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo $-C_n H_{2n} NR^9 R^{10}$; o R^9 y R^{10} , opcionalmente con R^{11} , forman conjuntamente un sistema de anillo sustituido o insustituido, saturado o insaturado, condensado o sin condensar; y

10 n es 1, 2 ó 3; ó



en donde R^{12} es un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo $-NR_2^{14}$ ó $-OR^{14}$, un grupo heterocíclico o un grupo (E-L-G);

15 R^{13} es un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo $-NR_2^{14}$ ó $-OR^{14}$, un grupo heterocíclico, un grupo (E-L-G);

R^{14} es un grupo hidrocarbilo;

cada E es $-O-$, $-S-$, ó $-NR^{14}-$, y puede ser igual o diferente;

20 G es $-OR^{14}$, $-SR^{14}$, $-NR_2^{14}$, $-PR_2^{14}$ o un sistema de anillo heterocíclico en donde el heteroátomo es O, S, N, ó P;

D es un grupo $-LG$ ó $-P(Q)_z R^{12} R^{13}$,

o, cuando R^{13} es ED, ambos grupos D pueden formar conjuntamente un grupo $-L-$;

25 L es un radical hidrocarbilo divalente tal que E y G ó E y E están separados por no más de 3 átomos de carbono;

Q es un átomo de oxígeno o azufre; y

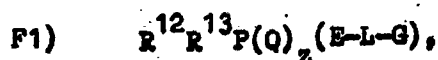
z es 0 ó 1.

Más específicamente, en el compuesto orgánico

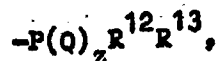
de base de Lewis de fórmula D, si los grupos R^5 , R^6 y R^7 son grupos alquilo, ellos contienen preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono. Los grupos R^5 , R^6 y R^7 son con preferencia iguales y n es 1. R^5 , R^6 y R^7 son con preferencia todos ellos grupos arilo o grupos dialquilamino, pero si R^5 y R^6 son ambos grupos dimetilamino, entonces R^7 puede ser un grupo alcoxi. Compuestos de fórmula D incluyen tributilfosfina, trifenilfosfina; óxido tributilfosfina; óxido de trifenilfosfina; N,N,N',N'-tetrametilfosforodiamidato de etilo y hexametilfosfotriamida.

En el compuesto orgánico de base de Lewis de fórmula E, es preferible que R^{11} sea un grupo alquilo o un grupo $-C_nH_{2n}NR^9R^{10}$. R^9 , R^{10} y R^{11} pueden ser todos ellos iguales y pueden ser grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Si R^9 y R^{10} forman un sistema de anillo, entonces R^{11} puede estar incluido con R^9 y R^{10} en el sistema de anillo o puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. Si el grupo R^{11} es $-C_nH_{2n}NR^9R^{10}$, n es preferiblemente 2 y R^9 y R^{10} son convenientemente grupos metilo. Compuestos de fórmula E incluyen: di-n-butilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, piridina, piperidina, picolina, quinolina ó isoquinolina.

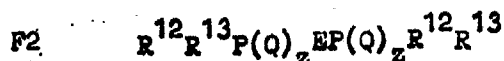
En el compuesto de fórmula F, el grupo D es un grupo -LG, en cuyo caso el compuesto es del tipo



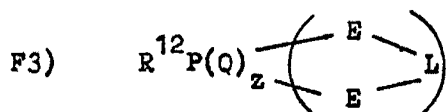
o el grupo D es un grupo



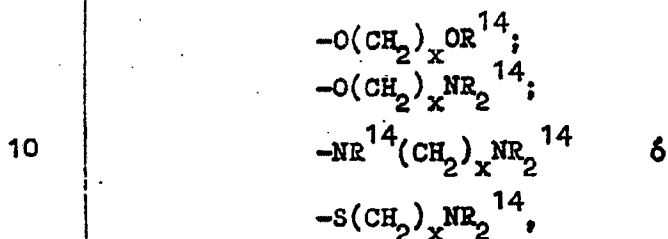
en cuyo caso el compuesto es del tipo



o el grupo R^{13} es ED y los grupos D forman conjuntamente un grupo -L-, en cuyo caso el compuesto es del tipo

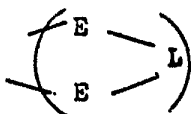


5 En los compuestos del tipo F1 y F2, los grupos R^{12} y R^{13} son convenientemente iguales y son grupos alquilamino $-NR_2^{14}$ ó grupos alcoxi $-OR^{14}$ en los cuales R^{14} es un grupo metilo o etilo. El grupo (E-L-G) puede ser, por ejemplo, del tipo

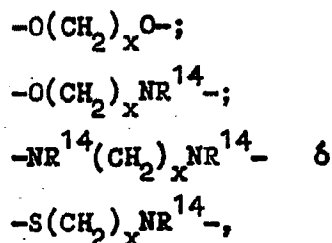


en donde x es un entero, particularmente 2 ó 3.

En los compuestos del tipo F3, el grupo

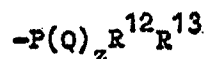


15 puede ser, por ejemplo, del tipo



20 en donde x se define como anteriormente. En los compuestos del

tipo F1 y F3, es preferible que al menos uno de los grupos E sea $-NR^{14}$. Sin embargo, en los compuestos del tipo F2, el grupo E que une los dos grupos



5 es con preferencia un átomo de oxígeno. Es preferible que z o cada z sea 1 y Q, o cada Q, sea un átomo de oxígeno. Compuestos de fórmula F incluyen: N,N,N',N',N"-pentametil-N"-
10 dimetilaminoetilfosfotriamida; 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido; β -dimetilaminoetil-N,N,N',N'-tetrametilfosforodiamidato; 2-etoxi-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido; 2-dimetilamino-1-metil-1,3,2-azoxafosfolidina-2-óxido y octametilpirofosforamida.

15 Es preferible que los otros compuestos orgánicos de base de Lewis sean las aminas secundarias y terciarias tales como dibutilamina, trietilamina o tributilamina, diaminas tales como N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, compuestos de organoazufre tales como difenilsulfona, y compuestos conteniendo tanto átomos de nitrógeno como de azufre, tales como hexametilfosfotriamida, etil-N,N,N',N'-tetrametilfosforodiamidato,
20 N,N,N',N',N"-pentametil-N"- β -dimetilaminoetilfosfotriamida; 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido y octametilpirofosforamida.

25 Además o en lugar de los compuestos orgánicos de base de Lewis, el catalizador puede incluir también un polieno sustituido o insustituido (componente (4)), que puede ser un polieno acíclico tal como 3-metilheptatrieno (1,4,6) o un polieno cíclico tal como ciclooctatrieno, ciclooctatetraeno o cicloheptatrieno o derivados de tales polímeros tales como los polienos alquil- o alcoxi-sustituídos; sales o complejos
30 de tropilio, tropolona o tropona.

Las proporciones de los diversos componentes del catalizador se pueden variar ampliamente en función de los materiales usados y de las concentraciones absolutas de los componentes. Sin embargo, en general por cada átomo-gramo de metal de transición que está presente en el componente (1) del catalizador, estará presente al menos 0,05 y con preferencia al 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 cada átomo-gramo de metal de transición. En general, no es preferible utilizar más de 25 y particularmente más de 15 proporciones moleculares de componente (2), por cada átomo-gramo de metal de transición. La cantidad del compuesto orgánico de base de Lewis, que constituye el componente opcional (3), es del orden de 0,01 a 10, con preferencia de 0,05 a 5 y especialmente de 0,2 a 2 proporciones moleculares, por cada átomo-gramo de metal de transición, y la cantidad en moles de componente (3) es inferior a la cantidad en moles de componente (2). Cualquier polieno que esté presente en el catalizador deberá estar presente con preferencia en una proporción molar que sea inferior a la proporción molar de componente (2) del catalizador. Por cada proporción molecular del componente (2), las proporciones moleculares del polieno son convenientemente del orden de 0,01 a 1, especialmente de 0,05 a 0,5, por ejemplo 0,2. Si el catalizador incluye ambos componentes (3) y (4), las proporciones moleculares del compuesto orgánico de base de Lewis, que constituye el componente (3), y del polieno, deberá totalizar, con preferencia, menos de la proporción molecular del componente (2) del catalizador.

Los catalizadores son útiles en la polimerización de monómeros olefínicos y en particular se pueden usar para polimerizar propileno para dar un producto polimérico que tiene una baja proporción de polímero soluble, siendo catalizadores particularmente útiles para esta finalidad aquellos en los cuales el componente 2) es un haluro de dialquilaluminio.

De este modo, y según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un polímero o copolímero de un monómero olefínico en donde al menos un monómero olefínico, o una mezcla de al menos un monómero olefínico y etileno, se pone en contacto con un catalizador de polimerización que comprende:

- 1) un compuesto de metal de transición sólido que es el producto de mezclar al menos un compuesto de un metal de transición de los grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, con al menos un organocompuesto de aluminio o de un metal de no transición de los grupos IA ó IIA de la Tabla Periódica, para obtener un producto de reacción sólido, y poner en contacto el producto de reacción con al menos un compuesto orgánico que contiene azufre de fórmula A), B) ó C), en una cantidad de 0,01 a 2 moles del compuesto orgánico que contiene azufre por cada átomo-gramo del metal de transición que está presente en el producto de reacción, efectuándose el contacto, al menos parcialmente, a una temperatura de 60 a 160°C, y cuyas fórmulas A), B) y C), se definen como anteriormente; y
- 2) al menos un compuesto organometálico de aluminio o de un metal de no transición del Grupo IIA del Sistema Periódico, o un complejo del compuesto organometálico del metal de no transición del grupo IA ó IIA del Sistema Periódico y un compuesto de organoaluminio; y opcionalmente

- 3) al menos un compuesto orgánico de base de Lewis; y/o
- 4) al menos un polieno sustituido o insustituido.

El monómero puede ser cualquier monómero olefínico, particularmente un monómero de mono- α -olefina, que sea capaz de polimerizarse utilizando un catalizador Ziegler. Monómeros que pueden ser polimerizados por el presente proceso, incluyen buteno-1 y 4-metilpenteno-1 y particularmente propileno. Si se desea preparar copolímeros, pueden copolimerizarse dos o más de estas olefinas entre sí, pero es preferible usar etileno como comonómero, convenientemente utilizando un proceso de polimerización secuencial tal y como se describe en las patentes británicas Nos. 970.478, 070.479 y 1.014.944. Los copolímeros de propileno y etileno que han sido preparados utilizando el catalizador de la presente invención y un proceso de polimerización secuencial, tiene una combinación de tenacidad (por ejemplo, un punto de fragilidad a baja temperatura de aproximadamente -50°C) con rigidez (por ejemplo un módulo de flexión superior a $1,00 \text{ GN/m}^2$) que no es conseguida cuando se utiliza un sistema catalítico en el cual el producto de reacción no ha sido tratado con el compuesto de azufre.

El proceso de esta invención se puede emplear para la polimerización de propileno al objeto de proporcionar un elevado rendimiento, con respecto a la cantidad de componente 1) del catalizador, de un polímero que contiene una proporción relativamente baja del polímero soluble indeseable.

Mediante el proceso de esta invención, se obtiene normalmente un producto polimérico en forma de un polvo de libre fluencia.

Es bien conocido que los catalizadores del tipo "Ziegler" son susceptibles a los efectos de impurezas y la acti-

5 vidad y estereoespecificidad de tales catalizadores puede ser
aceptada de forma perjudicial por 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. Por lo tanto, para la polimerización de mo-
nómeros olefinicos utilizando catalizadores Ziegler, es conocido
usar monómeros y diluyentes puros. Sin embargo, cuando se lleva
a cabo la polimerización para obtener un elevado rendimiento de
polímero con respecto al componente 1) del catalizador, se uti-
lizan proporciones más pequeñas de catalizador que las usadas
10 en los procesos convencionales de polimerización y, consecuen-
temente, el catalizador es más susceptible a cualquiera de las
impurezas presentes en el sistema. Por lo tanto, y al objeto
de obtener un elevado rendimiento de polímero, puede ser deseable
15 someter los monómeros, y cualquier diluyente, que sea de pureza
comercial, a un procedimiento de purificación adicional.

20 El tratamiento de purificación se puede efectuar
en más de una etapa si así se desea. El tratamiento de purifica-
ción particular empleado dependerá de la pureza de los materiales
de partida.

Puede conseguirse una pureza satisfactoria,
en la mayoría de los casos, pasando el monómero (y diluyente, si
se usa), a través de un lecho de material que sea capaz de ab-
sorber las impurezas contenidas en el monómero o diluyente, por
ejemplo como se describe en las Patentes británicas Nos. 1.111.493
25 y 1.226.659.

30 La polimerización se puede efectuar en pre-
sencia o ausencia de un diluyente inerte, tal como un hidrocarburo
parafínico adecuadamente purificado. Si no usa un diluyente, la
polimerización se puede realizar en fase líquida usando monómero

líquido en exceso como medio de suspensión para el catalizador y producto polimérico. Si el monómero se usa 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 fluidificado, un sistema en lecho agitado o un reactor del tipo de mezclador en cinta.

La polimerización se puede realizar discontinua o continuamente. Los componentes catalíticos pueden ser introducidos en el recipiente de polimerización por separado, pero puede ser preferible, particularmente si la polimerización se efectúa continuamente, mezclar todos los componentes catalíticos entre sí antes de introducirlos en el reactor de polimerización. Alternativamente, y según un proceso discontinuo, no se añade la totalidad del catalizador al comienzo de la polimerización. De este modo, se puede añadir una proporción de catalizador para iniciar la polimerización y añadirse cantidades adicionales de uno o más de los componentes catalíticos, en una o más veces, durante la polimerización. Convenientemente, se añade al menos 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 de un material sólido puede ser un inconveniente, es preferible que se añada la totalidad del compuesto de metal de transición, junto con algunos de cada uno de los otros componentes catalíticos, para iniciar la polimerización, añadiéndose el resto de los otros componentes catalíticos durante la polimerización. Es deseable que, en cualquier mezclado de los componentes catalíticos, el componente 1) no entre en contacto con cualquier compuesto orgánico de base de Lewis que esté presente como componente 3)

en ausencia del compuesto organometálico que es el componente 2) del catalizador.

5 La polimerización se puede efectuar en presencia de un agente de transferencia de cadenas tal como hidrógeno o un dialquil-zinc, para controlar el peso molecular del producto formado. Si se usa hidrógeno como agente de transferencia de cadenas, se utilizará convenientemente en una cantidad de 0,01 a 5 %, particularmente de 0,05 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.

10 Utilizando el proceso de polimerización de esta invención, se ha podido polimerizar propileno para obtener un elevado rendimiento, con respecto a la cantidad de componente 1) usado, de un polímero que tiene un módulo de flexión que, en algunos casos, puede ser tan elevado como el que tienen los polímeros de propileno disponibles en el comercio que han sido obtenidos, en un rendimiento inferior y a partir de los cuales es necesario eliminar el catalizador.

20 Por lo tanto, y cuando se utiliza un catalizador que contiene tricloruro de titanio, se puede obtener un polímero de propileno donde el contenido en titanio del polímero derivado del catalizador residual en el polímero, no es superior a unas 100 partes por millón (ppm), en peso, y el módulo de flexión del polímero es de al menos $1,00 \text{ GN/m}^2$.

25 El módulo de flexión del polímero es el módulo medido por el aparato descrito en Polymer Age, Marzo 1970, páginas 57 y 58, a una deformación de piel del 1 %, después de 60 segundos a 23°C y una humedad relativa del 50 %, utilizando mues-

30

tras de ensayo preparadas como en el ejemplo 2.

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

Utilizando el proceso de la presente invención, se pueden obtener polímeros, particularmente homopolímeros de propileno, que tienen un módulo de flexión de al menos $1,30 \text{ GN/m}^2$, e incluso de $1,50 \text{ GN/m}^2$ o mayor. Se pueden obtener copolímeros de propileno que tienen un punto de fragilidad a baja temperatura del orden de -40 a -50°C y un módulo de flexión de al menos $1,00 \text{ GN/m}^2$, el cual puede ser tan elevado como de $1,15 \text{ GN/m}^2$. Alternativamente, se pueden obtener copolímeros de propileno que tienen un punto de fragilidad a baja temperatura del orden de -20 a -30°C y un módulo de flexión de al menos $1,30 \text{ GN/m}^2$, el cual puede ser tan elevado como de $1,40 \text{ GN/m}^2$.

Los polímeros obtenidos por el proceso de esta invención, tienen un elevado peso molecular tal y como se indica por el índice de flujo en fundido medido según el ensayo ASTM Método D 1238-70, empleando la condición N (es decir, una temperatura de 190°C y un peso de 10 kg). Específicamente, los polímeros tienen normalmente un índice de flujo en fundido inferior a 200. Es preferible que el índice de flujo en fundido sea menor de 100, particularmente inferior a 50, por ejemplo entre 5 y 50.

En los siguientes ejemplos, que son ilustrativos de la invención, se describen diversos aspectos de la presente invención.

EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción de cristal, enca-

misado, seco, purgado con nitrógeno y de 5 litros de capacidad, se colocan 660 ml de una solución al $33\frac{1}{3}\%$ en volúmen de tetracloruro de titanio en un diluyente hidrocarbonado alifático de punto de ebullición 170-180°C. La solución se enfría a 0°C y se agita a 250 rpm. Se añade una solución al 25 % en peso de sesquicloruro de etilaluminio en el mismo diluyente hidrocarbonado, en un periodo de 8 horas, al contenido del recipiente de reacción, el cual se agita y mantiene a 0°C. Se añade suficiente solución de sesquicloruro para proporcionar 0,9 moles de cloruro de dietilaluminio (y correspondientemente 0,9 moles de dicloruro de etilaluminio) por mol de tetracloruro de titanio.

Al término de la adición de la solución de sesquicloruro, la mezcla se calienta a 65°C en 20 minutos y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas más. Se detiene entonces la agitación y las partículas sólidas se dejan sedimentar. El licor sobrenadante se decanta, el sólido se resuspende en unos 3 litros del diluyente hidrocarbonado, se deja sedimentar y el licor se decanta de nuevo. El proceso de resuspensión del sólido y decantación del licor, se repite dos veces más. El sólido se resuspende finalmente en el diluyente hidrocarbonado.

A la suspensión de tricloruro de titanio sólido se añade, lentamente, a partir de una jeringa, una solución al 25 % en peso de cloruro de dietilaluminio en el diluyente hidrocarbonado, en una cantidad de 0,25 moles de cloruro de dietilaluminio por cada átomo-gramo de titanio presente como tricloruro de titanio en el sólido. Se añade entonces N,N-di-butilsulfonamida, igualmente a partir de una jeringa, en una cantidad de 0,20 moles por cada átomo-gramo de titanio presente como tricloruro de titanio en el sólido. La mezcla se agita y calienta, en un periodo de 1,25 horas, a una temperatura de 110°C y se mantiene en este valor durante un tiempo de 8 horas, mientras se agita.

Se finaliza entonces el calentamiento y la agitación y la mezcla se deja enfriar, decantándose el sólido.

EJEMPLO 2

5 Se realiza una polimerización en un autoclave de acero inoxidable de 91 litros.

En el recipiente se cargan 64 litros del diluyente hidrocarbonado (como el empleado en el ejemplo 1) y se desgasifica a 60°C durante 30 minutos, a una presión de 50 mm de mercurio. Se añade entonces al recipiente propileno conteniendo 0,15 % en volumen de hidrógeno, en una cantidad que proporcione una presión de 7 kN/m². El diluyente se agita y se continúa la agitación durante los siguientes procesos. Se añade entonces al autoclave 0,536 moles de cloruro de dietilaluminio, como una solución al 25 % en peso en el diluyente hidrocarbonado, seguido por 1 litro del diluyente hidrocarbonado. Se añaden 0,268 moles de tricloruro de titanio (preparado como se ha descrito en el ejemplo 1), como una suspensión de 0,5 moles/litro del tricloruro de titanio en el diluyente hidrocarbonado. Se añaden entonces 2 litros del diluyente hidrocarbonado.

10

15

20

El autoclave se mantiene a 60°C mientras se pasa propileno por el autoclave a una velocidad constante de aproximadamente 10 kg/hora. La carga de propileno contiene 0,15 % en volumen de hidrógeno. Por el autoclave se pasa un total de 33,5 kg de propileno, tras lo cual la alimentación de propileno se finaliza y la presión del autoclave se deja descender a 35 kN/m². El propileno residual se ventila y la suspensión de polímero se pasa a un recipiente revestido con cristal. El autoclave se lava con 20 litros de diluyente el cual se añade también al recipiente revestido con cristal.

25

30

5 El contenido del recipiente revestido con cristal se mezclaba con isopropanol en una cantidad de 2 % en volumen con respecto al diluyente. La mezcla se agita durante 1 hora a 70°C y se añade una mezcla de isopropanol y agua (conteniendo 10 % en volumen de agua) en una cantidad de 0,6 % en volumen con respecto al diluyente y se continúa la agitación a 70°C durante 2 horas más.

10 La suspensión de polímero se introduce en otro recipiente que contiene 40 litros de agua desmineralizada a temperatura ambiente, y la mezcla se agita durante 30 minutos. La fase acuosa se decanta entonces y se añaden 40 litros más de agua desmineralizada a temperatura ambiente, repitiéndose el proceso. El diluyente se filtra entonces y el polímero se seca a 100°C en un lecho fluidificado utilizando nitrógeno como gas fluidificante.

15 El polímero obtenido tiene las siguientes características.

20 El rendimiento en polímero soluble se expresa como porcentaje, en peso, del propileno introducido en el recipiente de polimerización.

% polímero soluble en diluyente	(a)	1,2 % en peso
% polímero soluble residual	(b)	4,9 % en peso
Densidad de compactación	(c)	488 g/l
MFI	(d)	8,5
25 Módulo de flexión	(e)	1,36 GN/m ²

- (a) Determinado tomando una porción alicuota del diluyente de polimerización al final de la polimerización, antes de añadir el isopropanol.
- (b) determinado disolviendo 1 g de polímero sólido en 50 ml del diluyente hidrocarbonado, por calentamiento a 185°C.

La solución se enfría a 60°C y se agita a esta temperatura durante 18 horas. El polímero precipitado se separa por filtración a 60°C y se determina la proporción de polímero que permanece disuelta en el diluyente a 60°C, por calentamiento de la solución hasta sequedad.

5
(c) Determinado introduciendo 10 g del polvo polimérico en un tubo graduado de fondo plano, de 50 ml, de 2 cm de diámetro interno. El polvo se compacta por golpeo de la base del tubo contra una superficie horizontal unas 30 veces en total. El volumen ocupado por el polvo de polímero se determina a continuación. Se llevan a cabo mediciones duplicadas.

10
(d) El índice de flujo en fundido (MFI) se mide por el método de ensayo ASTM D 1238-70, Condición N (190°C y 10 kg).

15
(e) El módulo de flexión se mide utilizando un aparato de viga en voladizo como se describe en Polymer Age, Marzo 1970, páginas 57 y 58. La deformación de una tira de ensayo, con una deformación de piel del 1 %, después de 60 segundos a 23°C y una humedad relativa del 50 %, es la característica medida. La tira de ensayo, cuyas dimensiones son de aproximadamente 150 x 19 x 1,6 mm, se prepara mezclando 23 g del polímero con 0,1 % en peso de un antioxidante ("Topanol" CA) y añadiendo la mezcla a un plastificador Brabender, a 190°C, 30 rpm y bajo una carga de 10 kg para su conversión a un crepe. El crepe 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.
20
25
30 El prensado se precalienta durante un periodo de 6 mi-

5 minutos, bajo suficiente presión para hacer que el polímero fluya a través de la plantilla, es decir una fuerza aplicada de una tonelada aproximadamente. Después del periodo de precalentamiento, la fuerza aplicada se eleva a 15 toneladas en un incremento de 5 toneladas, desgasificando (es decir liberando la presión) cada 5 toneladas. Después de 2 minutos a 15 toneladas, la prensa se enfría por medio de aire y agua durante 10 minutos o hasta alcanzar la temperatura ambiente. La placa obtenida se corta entonces en tiras de dimensiones 150 x 19 x 1,6 mm. Se colocan tiras duplicadas de cada polímero en un horno de recocido a 130°C y después de 2 horas a esta temperatura, se desconecta el calor y el horno se enfría a temperatura ambiente a 15° por hora.

15 El módulo de flexión es dependiente del MFI del polímero y para década de incremento en MFI (por ejemplo de 3 a 30), el módulo de flexión incrementará en una cantidad de aproximadamente $0,18 \text{ GN/m}^2$.

EJEMPLOS 3 a 5

20 En un autoclave de acero inoxidable, seco, purgado con nitrógeno, se coloca 1 litro de una solución al 33¹/3% en volumen de tetracloruro de titanio en el diluyente hidrocarbonado alifático usado en el ejemplo 1. La solución se enfría a 0°C y se agita a 250 rpm. Al contenido del autoclave, con 25 agitación y manteniendo la temperatura a 0°C, y en un periodo de 8 horas, se añade una solución al 25 % en peso de sesquicloruro de etilaluminio en el mismo diluyente hidrocarbonado. Se añade suficiente solución de sesquicloruro para proporcionar 0,9 moles de cloruro de dietilaluminio (y correspondientemente 30 0,9 moles de dicloruro de etilaluminio) por mol de tetracloruro

de titanio.

Al término de la adición de la solución de sesquicloruro, la mezcla se agita a 0°C durante 2 horas y se calienta entonces en un periodo de 1,5 a 2 horas a 110°C, mientras se continúa agitando. La mezcla se mantiene con agitación, a 110°C, durante 8 horas. La agitación se detiene entonces y las partículas sólidas se dejan sedimentar. El licor sobrenadante se decanta, el sólido se resuspende en 3 litros del diluyente hidrocarbonado, se deja sedimentar y el licor se decanta de nuevo. El proceso de resuspensión del sólido y decantación del licor se repite dos veces más. El sólido se resuspende por último en el diluyente hidrocarbonado y la suspensión de sólido se separa.

A la suspensión de tricloruro de titanio lavado se añaden 0,30 moles, por cada átomo-gramo de titanio, de un compuesto orgánico de Base de Lewis. La mezcla se calienta a 120°C en un periodo de 1,5 a 2 horas y esta temperatura se mantiene durante 7 horas. Al final del periodo de calentamiento, el líquido sobrenadante se decanta y el sólido se lava (utilizando la técnica descrita en el ejemplo 1) tres veces con el diluyente hidrocarbonado a una temperatura de 120°C. El sólido se suspende por último en diluyente hidrocarbonado frío. Otros detalles se ofrecen en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Compuesto orgánico de base de Lewis (F)	Comentarios
3	EBSA	La suspensión final tiene líquido sobrenadante ligeramente lechoso
4	PT	PT añadido como un sólido
5	DPS	La suspensión final tiene líquido sobrenadante ligeramente lechoso

Observaciones a la Tabla 1

(f) EBSA es N,N-dietilbencenosulfonamida.

PT es fenoxatiina.

DPS es difenilsulfona.

EJEMPLOS 6 a 8

Se repite el proceso de polimerización del ejemplo 2 utilizando los productos de los ejemplos 3 a 5. Los resultados se ofrecen en la Tabla 2, junto con el resultado de un experimento comparativo en el cual el producto de reacción usado había sido calentado a 120°C durante 7 horas, en ausencia de compuesto orgánico de Base de Lewis.

TABLA 2

Ejemplo o ejemplo comparativo	Forma de $TiCl_3$ (g)	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Densidad de compactación (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de flexión (GN/m^2) (e)
		Diluyente (a)	Residual (b)			
6	3	3,2	1,3	526	5,3	1,50
7	4	2,3	1,3	507	15	1,52
8	5	3,7	1,7	526	10,5	1,46
A	A	3,3	1,8	500	19	1,41

Observaciones a la Tabla 2

(a) a (e) se define como en el ejemplo 2.

(g) A es un producto de reacción obtenido como en el ejemplo 3, excepto que se efectúa un calentamiento a 120°C en ausencia del compuesto orgánico de base de Lewis.

EJEMPLOS 9 y 10

El material de tricloruro de titanio preparado en los ejemplos 1 y 4 se emplea para polimerizar propileno en fase gaseosa. La polimerización se efectúa en un autoclave de acero de 8 litros de capacidad, dotado de un agitador/raspados de tipo ancla. Se añaden 400 g de polipropileno seco mientras se agita el autoclave a 70°C. La velocidad del agitador es de 150 rpm. El autoclave se evacúa, después de media hora el vacío se libera con propileno y a continuación el autoclave se vuelve a evacuar. Este procedimiento se repite 5 veces más durante 1 hora y media para dejar una atmósfera de propileno. El agitador se detiene y se añaden 25 mmoles de cloruro de dietilaluminio en heptano. El contenido del autoclave se agita durante 1 minuto, se detiene el agitador y se añaden 2 mmoles del material de tricloruro de titanio. Se pone en marcha de nuevo el agitador y se admite entonces gas propileno en la parte superior del autoclave desde un recipiente calentado que contiene propileno líquido. Se establece una presión de 2.760 kN/m² en un periodo de unos 30 minutos. La temperatura se mantiene en 70°C durante todo el experimento. Se añade hidrógeno durante la etapa de presurización a una velocidad de 20 mmoles por 690 kN/m² de subida de presión monométrica.

La polimerización se efectúa a 2.760 kN/m² y a 70°C, y el hidrógeno se añade en partes alicuotas de 10 mmoles 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 el autoclave se ventila a la presión atmosférica. La capa de gas se purga con nitrógeno y el polímero se vacío. El polímero obtenido es un polvo de libre fluencia de color rosado. El polímero presente

inicialmente en el reactor tiene las siguientes características:

Contenido en Ti	27 ppm
MFI	29
Módulo de flexión	1,40 GN/m ²

En la Tabla 3 se ofrecen otros detalles y los resultados obtenidos.

TABLA 3

Ejemplo	Forma de TiCl ₃	Rendimiento en polímero sólido (g/mM) (h)	Ti encontrado (ppm en peso) (j)	MFI (d)	Polímero soluble residual neto (% en peso) (b) (k)	Módulo de flexión GN/m ² (e)
9	1	482	88	11,5	7,3	1,24
10	4	520	76	24	6,0	1,39

Observaciones a la Tabla 3

- (b), (d) y (e) se definen como en el ejemplo 2.
- (h) Basado en polímero sólido formado con respecto al tricloruro de titanio presente en el catalizador, determinado por valoración con sulfato cérico.
- (j) El contenido neto en titanio del polímero formado, determinado por espectrometría de fluorescencia por rayos X, permitiéndose el contenido en titanio del polímero inicial.
- (k) Determinado sin permitir la proporción de polímero soluble presente en el polímero inicial.

EJEMPLOS 11 a 13

Se prepara un producto de tricloruro de titanio como se describe en el ejemplo 1, excepto que se mantiene la temperatura de 65°C durante 3 horas. y, después de lavarse el producto,

5

se divide en fracciones, cada una de las cuales se trata, de forma diferente, con N,N-dibutilbencenosulfonamida. El producto de tricloruro de titanio se calienta a 120°C durante 8 horas, añadiéndose la N,N-dibutilbencenosulfonamida al tricloruro de titanio en etapas diferentes durante el calentamiento.

10

Después del tratamiento térmico a 120°C, los productos se lavan tres veces con el diluyente hidrocarbonado como se describe en el ejemplo 1 y, a continuación, los materiales se someten a un lavado final con tolueno. Los detalles de la preparación se resumen en la Tabla 4.

TABLA 4

Ejemplo No.	Cantidad de BBSA (M/g-átomo Ti)	Tiempo de adición de BBSA	Comentarios
11	1	Tras alcanzar 120°C	Partículas lisas de 20-25 μ de diámetro
12	1	Después de 2 horas a 120°C	Partículas lisas de 20-25 μ de diámetro
13	0,5	Después de 4 horas a 120°C	Partículas lisas de 20-25 μ de diámetro

EJEMPLOS 14 a 16

Se repite el proceso de polimerización del ejemplo 2, utilizando los productos de los ejemplos 11 a 13. Los resultados se ofrecen en la Tabla 5.

TABLA 5

Ejemplo No.	Forma de $TiCl_3$	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Densidad de compactación (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de flexión (GN/m^2) (e)
		Diluyente (a)	Residual (b)			
14	11	4,1	1,6	500	3,8	1,41
15	12	5,7	1,5	500	5	1,43
16	13	2,6	3,9	500	2,8	1,38

Observaciones a la tabla 5

(a) a (e) como en el ejemplo 2.

EJEMPLOS 17 a 21

Se repite el procedimiento del ejemplo 4 utilizando diferentes proporciones de fenoxatiina y manteniendo la temperatura de 120°C durante 8 horas.

En la Tabla 6 se ofrecen otros detalles.

TABLA 6

Ejemplo	Cantidad de fenoxatiina (mol/g-átomo de Ti)
17	0,05
18	0,10
19	0,20
20	0,30
21	0,40

EJEMPLOS 22 a 26

Se repite el procedimiento de polimerización del ejemplo 2 utilizando los productos de los ejemplos 17 a 21. Los resultados obtenidos se establecen en la Tabla 7, junto con los resultados obtenidos utilizando formas de tricloruro de titanio que no habían sido calentadas a 120°C en presencia de fenoxatiina.

TABLA 7

Ejemplo o Ejemplo Comparati- vo	Forma de TiCl ₃ (1)	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Densi- dad de compac- tación (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de fle- xión ₂ GN/m ² (e)	Actividad (g/mM.hr.at.) (m)
		Diluyente (a)	Residual (b)				
22	17	3,5	1,4	471	20	1,49	5,4
23	18	3,5	1,7	488	27	1,49	5,7
24	19	3,4	1,4	476	28,5	1,62	6,4
25	20	3,1	1,5	494	12,5	1,47	6,0
26	21	2,5	1,5	482	22,5	1,60	7,1
B	B	3,4	4,8	476	19	1,34	6,5
C*	B	3,5	3,9	476	21	1,34	6,3
D	C	3,3	2,8	476	25	1,39	5,0

Observaciones a la Tabla 7

(a) a (e) se definen como en el ejemplo 2.

(1) B es una forma de tricloruro de titanio obtenido como se describe anteriormente pero omitiendo el tratamiento térmico final a 120°C en presencia de fenoxatiina.

C es una forma de tricloruro de titanio obtenido como se ha descrito pero omitiendo la fenoxatiina del tratamiento térmico a 120°C.

5 (m) Calculado a partir del peso de monómero alimentado por mmoles de tricloruro de titanio en el catalizador durante la hora final de la polimerización por cada atmósfera de presión de propileno. La presión de propileno se determina corrigiendo la presión total en relación a la presencia de materiales inertes tales como nitrógeno y propano, que se determinan por valoración del espacio gaseoso al término de la polimerización con agua bromada.

10 En este experimento, la fenoxatiina está presente como un componente separado del catalizador en una cantidad de 0,30 moles por cada átomo-gramo de titanio presente en el material de tricloruro de titanio. Los componentes catalíticos se introducen en el autoclave de polimerización en el orden siguiente: cloruro de dietilaluminio, fenoxatiina y a continuación material de tricloruro de titanio.

20 EJEMPLOS 27 a 36

La reacción entre tetracloruro de titanio y sesquicloruro de etilaluminio se repite en la forma descrita en los ejemplos 3 a 5. Después de mantener a 0°C durante 2 horas, el producto de reacción sólido obtenido se calienta a una temperatura como la definida en la Tabla 8 tras lo cual, y una vez alcanzada la temperatura especificada, se detiene la agitación, se deja sedimentar el sólido y el licor sobrenadante se decanta.

25 El sólido se lava cinco veces a temperatura ambiente, consistiendo cada lavado en suspender el sólido en 3 litros de diluyente hidrocarbonado, dejar que sedimente el sólido y decantar el licor sobrenadante. El sólido se resuspende por último

30

en el diluyente hidrocarbonado.

5 La suspensión de tricloruro de titanio lavado se calienta entonces, mientras se agita, a una temperatura como la definida en la Tabla 8, y se añaden 0,40 moles, por cada átomo-gramo de titanio, de fenoxatiina, una vez que se ha alcanzado la temperatura deseada, y la mezcla se mantiene a la temperatura durante 4 horas. Al término de este periodo de calentamiento, el sólido se deja sedimentar, se decanta el licor sobrenadante y, mientras se calienta aún a la misma velocidad, el sólido se lava tres veces por adición del diluyente hidrocarbonado.

10 Cada uno de los productos así obtenidos se divide en dos porciones iguales. Una de las porciones no se somete a tratamiento adicional. La otra porción se calienta, mientras se agita, a una temperatura como la definida en la Tabla 8, y se mantiene a esta temperatura durante 4 horas.

15 Los detalles de los tratamientos se ofrecen en la Tabla 8.

TABLA 8

Ejemplo No.	Temperatura de tratamiento térmico (°C)		
	Primero	Segundo	Tercero (n)
27	65	65	NINGUNO
28	80	80	NINGUNO
29	100	100	NINGUNO
30	110	110	NINGUNO
31	130	130	NINGUNO
32	65	65	65
33	80	80	80
34	100	100	100
35	110	110	110
36	130	130	130

Observaciones a la Tabla 8

(n) NINGUNO - estos materiales se someten solamente a dos tratamientos térmicos.

EJEMPLOS 37 a 46

5

Se repite el proceso de polimerización del ejemplo 2 utilizando los productos de los ejemplos 27 a 36. Los resultados se ofrecen en la Tabla 9.

TABLA 9

10

15

Ejemplo	Forma de $TiCl_3$	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Módulo de flexión (GN/m^2) (e)	Actividad ($g/mm.kp.at.$) (m)
		Diluyente (a)	Residual (b)		
37	27	16,6	8,1	1,10	4,7
38	28	7,5	5,3	1,22	7,4
39	29	4,2	3,4	1,44	7,7
40	30	3,6	2,3	1,48	7,9
41	31	3,4	1,4	1,57	6,2
42	32	13,9	7,5	1,15	5,7
43	33	7,4	4,3	1,29	6,5
44	34	4,1	1,9	1,44	7,4
45	35	3,8	1,9	1,50	7,7
46	36	3,6	0,9	1,52	4,8

Observaciones a la tabla 9

(a), (b), (e) como en el ejemplo 2.

(m) como en las observaciones a la Tabla 7.

EJEMPLO 47

Se repite el procedimiento de los ejemplos 3 a 5, excepto que se emplean 0,40 moles de fenoxatina y la mezcla

del producto de reacción y fenoxatiina se calienta a 130°C durante 8 horas.

EJEMPLOS 48 y 49

5 Se utiliza el producto de tricloruro de titanio del ejemplo 47 para repetir el proceso de polimerización del ejemplo 2. La polimerización se efectúa a 60°C y también a 70°C.

Los resultados obtenidos se establecen en la Tabla

10.

TABLA 10

Ejemplo o Ejemplo Comparativo (p)	Temp. de polimerización (°C)	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Densidad de compactación (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de flexión (GN/m ²) (e)
		Diluyente (a)	Residual (b)			
48	60	2,3	1,5	455	19,8	1,65
49	70	3,0	1,6	482	27,6	1,50
E	60	4,1	4,1	476	18,4	1,41
F	70	4,3	5,0	455	26,9	1,27

10

Observaciones a la Tabla 10

15

(a) a (e) se definen como en el ejemplo 2.

(p) En los ejemplos comparativos, el material de tricloruro de titanio se obtiene como se ha descrito, pero omitiendo el tratamiento térmico final a 130°C en presencia de fenoxatiina.

20

EJEMPLO 50

Se emplea el producto de tricloruro de titanio del ejemplo 47 para preparar un copolímero de propileno con etileno.

La polimerización se efectúa en un autoclave de acero inoxidable de 91 litros. En el recipiente se cargan 64 l

del diluyente hidrocarbonado (como el usado en el ejemplo 1) y se desgasifica a 60°C durante 30 minutos, a una presión de 50 mm de Hg. Se introduce entonces en el recipiente propileno conteniendo 0,175 % en volumen de hidrógeno, a una velocidad de 9,90 kg/hora en una cantidad suficiente para dar una presión de 7 kN/m². Se abre una ventilación del recipiente y se continúa la adición de propileno/hidrógeno durante 5 minutos más, manteniéndose la presión del autoclave durante todo el experimento en 0,07 kg/cm² relativos. La ventilación se cierra entonces y se detiene la adición de la mezcla de propileno/hidrógeno. El contenido del recipiente se agita totalmente durante los siguientes procedimientos. Al autoclave se añaden 0,536 moles de cloruro de dietilaluminio, como una solución al 25 % en peso en el diluyente hidrocarbonado, seguido por 1 litro del diluyente hidrocarbonado. Se añaden 0,268 moles del producto de tricloruro de titanio del ejemplo 47 como una suspensión de 0,7 moles/litro de tricloruro de titanio en el diluyente hidrocarbonado. A continuación se lava con 1 litro más de diluyente hidrocarbonado.

La temperatura del autoclave se mantiene a 60°C mientras se pasa por el mismo un total de 27,4 kg de propileno conteniendo 0,175 % en volumen de hidrógeno, a una velocidad constante de aproximadamente 2 kg/hora, tras lo cual se termina la alimentación de propileno/hidrógeno y la presión del autoclave se deja descender a 0,7 kg/cm² relativos (equivalente a 1,4 kg/cm² absolutos) de propileno, debiéndose la presión en exceso a la presencia de materiales inertes. Se introduce entonces un total de 2,07 kg de etileno en el autoclave, a una velocidad de 2,3 kg/hora durante 20 minutos, y a continuación a una velocidad de 4 kg/hora durante 20 minutos. La alimentación

de etileno se termina entonces y la presión del autoclave se deja descender hasta una presión total de 0,14 kg/cm² relativos.

5 La suspensión de polímero se pasa a un recipiente revestido de cristal, de 91 litros. El autoclave se lava con 20 litros del diluyente hidrocarbonado el cual se añade también al recipiente forrado de cristal.

10 El contenido del recipiente forrado de cristal se mezcla con isopropanol en una cantidad de 3 % en volumen con respecto al diluyente. La mezcla se agita durante media hora a 70°C y se añade una mezcla de isopropanol y agua destilada (conteniendo 10 % en volumen de agua) en una cantidad de 0,6 % en volumen con respecto al diluyente y la agitación se continúa a 70°C durante 1 hora y media más.

15 La suspensión de polímero se introduce en un recipiente de 91 litros conteniendo 40 litros de agua desmineralizada, a temperatura ambiente, y la mezcla se agita durante 30 minutos. El agitador se detiene entonces y se decanta la fase acuosa. Se añaden 40 litros más de agua desmineralizada,
20 se inicia de nuevo la agitación y se repite el proceso. El diluyente se filtra entonces y el polímero se seca a 100°C en un lecho fluidificado utilizando nitrógeno como gas fluidificante.

Los polímeros obtenidos tienen las propiedades indicadas en la Tabla 11.

TABLA 11

Ejemplo o Ejemplo Comparativo (p)	Contenido en etileno (% en peso)	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Densidad de compac- tación (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de fle- xión (GN/m ²) (e)	Punto de fragili- dad a baja tem- peratura (2C) (q)
		Diluyente (a)	Residual (b)				
50	5,6	4,0	5,9	476	20,4	1,34	-22
G	4,6	4,5	6,9	503	19,9	1,13	-20

Observaciones a la Tabla 11

(a) hasta (e) se definen como en el ejemplo 2.

(p) se define como en las observaciones a la Tabla 10.

5 (q) el punto de fragilidad a baja temperatura se determina utilizando la técnica del método de ensayo ASTM D 746, modificado utilizando muestras y un retenedor de muestras como en el Boletín ASTM No. 231, Julio 1958. Las muestras se cortan de una placa preparada del mismo modo que aquella a partir de la cual se cortaron las tiras de ensayo utilizadas en el ensayo de módulo de flexión (Observación (e) del ejemplo 2).

10

EJEMPLO 51

Se repite el procedimiento del ejemplo 50 excepto que al autoclave se añade un total de 25,1kg de propileno conteniendo 0,145 % en volumen de hidrógeno, tras lo cual la alimentación se termina y la presión del autoclave se deja descender a 1,26 kg/cm² relativos (equivalente a 2,1 kg/cm² absolutos de propileno). Se añade entonces un total de 4,4 kg de etileno

15

5 con una velocidad de alimentación de 2,3 kg/hora durante 20 minutos y a continuación de 4 kg/hora durante 56 minutos. Se termina la alimentación de etileno y la presión del autoclave se deja descender a un valor de 0,14 kg/cm² relativos. La suspensión de polímero se trata entonces en la forma descrita en el ejemplo anterior.

Los polímeros obtenidos tienen las propiedades indicadas en la Tabla 12.

TABLA 12

Ejemplo o Ejemplo Comparativo (p)	Contenido en etileno (% en peso)	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Densidad de compactación (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de flexión (GN/m ²) (e)	Punto de fragilidad a baja temperatura (°C) (q)
		Diluyente (a)	Residual (b)				
51	11,2	4,0	8,4	497	9,4	1,08	-45
H	11,7	5,8	8,1	526	8,6	0,93	-43

10 Observaciones a la Tabla 12

(a) hasta (e) se definen como en el ejemplo 2.

(p) se define como en las observaciones a la Tabla 10.

(q) se define como en las observaciones a la Tabla 11.

EJEMPLO 52

15

Se cargan 64 litros de un diluyente hidrocarbonado en un autoclave de acero inoxidable de 91 litros y se des-

gasifica a 60°C durante 30 minutos, a una presión de 50 mm de mercurio. El autoclave se enfria entonces a temperatura ambiente y se libera el vacío con nitrógeno suficiente para dar una presión de autoclave de 7 kN/m² relativos. El diluyente se agita y se

5 continua dicha agitación durante los siguientes procedimientos. Se añaden 0,536 moles de cloruro de dietilaluminio, como una solución al 25 % en peso en el diluyente hidrocarbonado, seguido por un litro del diluyente hidrocarbonado. Se añaden 0,263

10 moles del producto de tricloruro de titanio del ejemplo 47 como una suspensión de 0,7 moles/litro del tricloruro de titanio en el diluyente hidrocarbonado. El contenido del autoclave se agita entonces a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla se calienta luego a 60°C y se desgasifica durante 30 minutos más a una presión de 50 mm de mercurio. El vacío se libera entonces

15 admitiendo propileno conteniendo 0,14 % en volumen de hidrógeno, en el autoclave, a una velocidad de alimentación constante de 10 kg/hora aproximadamente. Se añade un total de 24,8 kg de la mezcla de propileno/hidrógeno, midiéndose esta cantidad a partir del momento en el cual el autoclave alcanza

20 una presión de 0 kg/cm² relativos. Se termina entonces la alimentación de propileno/hidrógeno y la presión del autoclave se deja descender a 1,47 kg/cm² relativos (equivalente a una presión de propileno de 1,12 kg/cm² absolutos). Durante éste período, la temperatura del autoclave se reduce de 60 a 50°C. Se

25 admite entonces en el autoclave una alimentación mixta de propileno (sin hidrógeno) y etileno, siendo las cantidades respectivas de 2,4 kg de propileno y 3 kg de etileno, añadidos en una hora y 19 minutos. La alimentación se termina entonces e inmediatamente se lleva la suspensión de polímero a un recipiente

30 formado de vidrio de 91 litros. El autoclave se lava con

5 20 litros del diluyente hidrocarbonado, el cual se pasa también al recipiente forrado de vidrio. El contenido del recipiente forrado de vidrio se mezcla con isopropanol en una cantidad de 3 % en volumen con respecto al diluyente. La mezcla se agita durante 1 hora a 55°C y se añade una mezcla de isopropanol y agua destilada (conteniendo 10 % en volumen de agua) en una cantidad de 0,6 % en volumen con respecto al diluyente. La agitación a 55°C se continúa durante 2 horas más.

10 La suspensión de polímero se lleva a otro recipiente que contiene 40 litros de agua desmineralizada y se lava con agua en la forma descrita en el ejemplo 50. El diluyente se filtra entonces y el polímero se seca a 75°C en un lecho fluidificado empleando nitrógeno.

15 Los polímeros obtenidos tienen las propiedades indicadas en la Tabla 13.

TABLA 13

Ejemplo o Ejemplo comparativo (p)	Contenido en etileno % en peso	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Densidad de compactación (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de flexión (GN/m ²) (e)	Punto de fragilidad a baja temperatura (°C) (q)
		Diluyente (a)	Residual (b)				
52	8,2	3,8	15,9	497	6,6	1,06	-48
K	6,6	11,1	16,5	404	6,1	0,98	-47

Observaciones a la Tabla 13

(a) hasta (e) se define como en el ejemplo 2.

(p) se define como en las observaciones a la Tabla 10.

(q) se define como en las observaciones a la Tabla 11.

EJEMPLO 53

Se efectúa un proceso continuo de copolimerización en una serie de 5 autoclaves de acero inoxidable de 22,5 litros interconectados, en donde las líneas de transferencia entre cada par adyacente de recipientes se proporcionan con válvulas de aislamiento.

En el interior de cada uno de los autoclaves segundo, tercero, cuarto y quinto, se coloca una muestra de una suspensión de polímero vivo (es decir, una suspensión en la cual no se produjo tratamiento para desactivar el catalizador) que había sido preparada por una técnica como la descrita en el ejemplo 2 pero omitiendo el tratamiento con isopropanol y ulteriores tratamientos. El contenido de estos recipientes se agita, se mantienen los recipientes a 60°C y se mantienen cerradas las válvulas de aislamiento. Se efectúa una homopolimerización separada en el primer recipiente a 60°C añadiendo gas propileno que contiene 0,22 % en volumen de hidrógeno, a una velocidad suficiente para mantener la presión del autoclave en 2,45 kg/cm² relativos, en 15 litros de diluyente hidrocarbonado, desgasificado, agitado, que contiene 0,12 moles de cloruro de dietil-aluminio y 0,06 moles de tricloruro de titanio (del tipo usado en el ejemplo comparativo G de la Tabla 11).

Una vez alcanzada en el primer autoclave una concentración de polímero de 200 g de polímero por litro de diluyente, se inicia la polimerización continua abriendo las válvulas de aislamiento de las líneas de transferencia entre cada par de autoclaves. Las alimentaciones a los recipientes son como sigue:

Primer recipiente: 7 litros por hora del diluyente hidrocarbonado; 2 litros por hora de una mezcla catalítica

5 que contiene 0,018 moles de tricloruro de titanio por litro de diluyente y 0,036 moles de cloruro de dietil-aluminio por litro de diluyente; y cantidad suficiente de propileno/0,22 % en volumen de mezcla de hidrógeno para mantener una presión de 2,45 kg/cm² relativos en este recipiente.

10 Segundo recipiente: a este recipiente se añade también la mezcla de propileno/hidrógeno. Las velocidades relativas de alimentación de la mezcla de propileno/hidrógeno a los recipientes primero y segundo se controlan en función del nivel de líquido de la suspensión en cada recipiente, para mantener los niveles en cada recipiente entre 22 y 25 litros de suspensión.

15 Tercero y cuarto recipientes: No se efectúan adiciones a estos recipientes, que no sean otras que las suspensiones de polímero transferidas desde el recipiente anterior de la serie.

20 Quinto recipiente: en este recipiente se alimenta por separado etileno y la mezcla de propileno/hidrógeno. La cantidad de etileno se monitoriza continuamente y se controla para que sea de 6,87 % en peso del monómero total a alimentar a todo el sistema. La cantidad de la mezcla de propileno/hidrógeno se controla también para que la relación molar de propileno a etileno polimerizado dentro del quinto recipiente sea de 0,55:1.

25 La suspensión de copolímero formado en el quinto recipiente se pasa desde este recipiente a un sistema de eliminación de cenizas en cascada, continuo, que proporciona un tratamiento similar al descrito en el ejemplo 2. La velocidad de extracción de la suspensión de copolímero del quinto recipiente, se controla para mantener niveles de equilibrio dentro

30

del sistema.

La polimerización se efectúa continuamente durante 28 horas usando un material de tricloruro de titanio del tipo usado para el ejemplo comparativo G de la Tabla 11 y a continuación durante otras 40 horas usando el producto de tricloruro de titanio del ejemplo 47.

5

Las características de los polímeros obtenidos se resumen en la Tabla 14.

TABLA 14

Ejem. o Ejem. Comparativo (p)	Contenido en etileno (% en peso)	Rendimiento en polímero soluble (% en peso)		Densidad de empa- cado (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de fle xión ² (GN/m ²) (e)	Punto de fragilidad a baja tempera- tura (°C) (q)
		Diluyen- te (a)	Resi- dual (b)				
53	5,0	4,2	7,5	500	15	1,33	-23
L	6,2	5,4	8,9	520	20	1,18	-15

10

Observaciones a la Tabla 14

- (a) hasta (e) se definen como en el ejemplo 2.
- (p) se define como en las observaciones a la tabla 10.
- (q) se define como en las observaciones a la tabla 11.

EJEMPLOS 54 a 58

15

Se repite el procedimiento del ejemplo 4 con las siguientes excepciones. Después de mantener a 0°C durante 2 horas, el producto de reacción se calienta a 120°C y, una vez que la temperatura alcanza los 120°C, el sólido se deja sedi- mentar, se decanta el licor sobrenadante y se lava el sólido tres veces y finalmente se suspende en el diluyente hidrocarbo-

20

nado.

5 La suspensión se calienta a una temperatura elevada (120 ó 130°C) se añaden luego varias proporciones de fenoxatiina a la suspensión calentada y la mezcla se mantiene a la temperatura elevada durante 8 horas. Otros detalles del tratamiento de los productos de tricloruro de titanio se ofrecen en la Tabla 15.

EJEMPLO 59 a 63

10 Se emplean los productos de los ejemplos 54 a 58 para polimerizar propileno usando la técnica del ejemplo 2. Los resultados de la polimerización se resumen en la tabla 15.

TABLA 15

Tratamiento de tricloruro de titanio			Resultados de polimerización					
Ejemplo	Cantidad de PT (mol/átomo-gramo de Ti) (f)	Temperatura tratamiento térmico (°C)	Ejemplo	Rendimiento en polímero soluble (% en peso)		Densidad de empa-cado (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de flexión (GN/m ²) (e)
				Diluyen-te (a)	Resi-dual (b)			
54	0,40	120	59	2,8	2,8	449	21,1	1,54
55	0,60	120	60	2,6	1,4	440	13,2	1,55
56	0,80	120	61	2,7	1,1	438	23,0	1,60
57	1,00	120	62	2,5	0,9	435	19,0	1,50
58	1,00	130	63	2,5	1,2	463	17,5	1,57

Observaciones a la Tabla 15

(a) hasta (e) se definen como en el ejemplo 2.

(f) se define como en las observaciones a la tabla 1.

EJEMPLOS 64 a 67.

Se repite la reacción entre TiCl_4 y sesquicloruro de etilaluminio, como se describe en los ejemplos 3 a 5. Después de mantener a 0°C durante 2 horas, muestras del producto de reacción se calientan a 120°C y se mantienen a esta temperatura durante 8 horas. A la mezcla caliente se añaden 0,40 moles, por cada átomo-gramo de titanio, de fenoxatiina, en los momentos indicados en la Tabla 16. Después de 8 horas, el sólido se deja sedimentar, el licor sobrenadante se decanta y el sólido se lava tres veces con el diluyente hidrocarbonado y por último se suspende en el diluyente hidrocarbonado.

Otra muestra del producto de reacción se lava tres veces con el diluyente hidrocarbonado antes de calentarse a 120°C , siendo el proceso por otra parte como el descrito para las primeras muestras.

Otros detalles del tratamiento de los productos de tricloruro de titanio se ofrecen en la tabla 16 junto con detalles relativos a los productos de tricloruro de titanio calentados en ausencia de fenoxatiina (ejemplos comparativos M y N).

EJEMPLOS 68 a 71

Se emplean los productos de los ejemplos 64 a 67 y ejemplos comparativos M y N, para polimerizar propileno usando la técnica del ejemplo 2. Los resultados de la polimerización se ofrecen en la tabla 16.

TABLA 16

Tratamiento de tricloruro de titanio			Resultados de polimerización						
Ejemplo o Ejem. Comparativo (r)	Lavado o sin lavar (s)	Tiempo de adición de PT (horas) (t)	Ejemplo o Ejem. Comparativo	Rendimiento de polímero soluble		Densidad de empaquetado (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de flexión (GN/m ²) (e)	Actividad (g/MH ₂ hr. at.) (m)
				Diluyente (a)	Residual (b)				
64	U	NADA	68	3,0	1,6	455	6,9	1,53	2,4
65	U	2	69	3,0	1,5	466	10,0	1,56	3,1
66	U	4	70	2,8	1,2	476	13,0	1,55	3,7
67	W*	NADA	71	2,6	1,0	500	15,6	1,54	6,6
M	U	NINGUNO	P	2,9	3,2	488	15,1	1,46	5,5
N	W	NINGUNO	Q	4,0	1,9	466	14,0	1,44	5,0

Observaciones a la tabla 16

- (a) hasta (e) se definen como en el ejemplo 2.
- (m) se define como en las observaciones a la tabla 7.
- (r) en los ejemplos comparativos, el producto de tricloruro de titanio se trata termicamente en ausencia de fenoxatiina.
- (s) U indica que el producto de reacción no se lava antes de ser calentado a 120°C;
W indica que el producto de reacción se lava (tres veces por decantación) antes de calentarse a 120°C;
W* indica que el producto de reacción no se lava antes de calentarse a 120°C pero, tras alcanzar los 120°C, el sólido se deja sedimentar, el licor sobrenadante se decanta y, mientras se calienta aun a la misma velocidad, el sólido se lava tres veces con el diluyente hidrocarbonado que se encuentra

a temperatura ambiente. El producto de reacción lavado se recalienta luego a 120°C y se añade entonces la fenoxatiina. (t) el tiempo se mide desde el momento que se alcanzan los 120°C. NADA indica que la fenoxatiina se añade cuando se alcanza la temperatura de 120°C. NINGUNO indica que no se añade fenoxatiina.

EJEMPLOS 72 y 73

Se preparan dos muestras de tricloruro de titanio usando el procedimiento descrito en los ejemplos 3 a 5, con las siguientes excepciones: la temperatura al comienzo de la adición del sesquicloruro es de -10°C y se aumenta a régimen constante durante el periodo de adición del sesquicloruro, alcanzando -3°C al final de la adición; después de mantener a 0°C durante 2 horas, el producto de reacción se calienta a 115°C durante 8 horas; y después de lavar el producto de reacción caliente, se añaden 0,40 moles, por cada átomo-gramo de titanio, de fenoxatiina (ejemplo 72) o tiantreno (ejemplo 73) y la mezcla se mantiene a 120°C durante 8 horas.

EJEMPLOS 74 y 75

Se emplean los productos de los ejemplos 72 y 73 para polimerizar propileno usando el proceso del ejemplo 2. Otros detalles relativos a las características de los polímeros obtenidos se resumen en la Tabla 17.

TABLA 17

Ejemplo	Forma de $TiCl_3$	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Módulo de Flexión (GN/m^2) (e)
		Diluyente (a)	Residual (b)	
74	72	2,5	0,7	1,58
75	73	2,8	1,0	1,52

Observaciones a la tabla 17

(a), (b) y (e) se definen como en el ejemplo 2.

EJEMPLOS 76 a 79

5 En la forma descrita en los ejemplos 3 a 5, se repite la reacción entre $TiCl_4$ y sesquicloruro de etilaluminio. Después del periodo de retención de 2 horas a $0^{\circ}C$, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de $120^{\circ}C$ en un periodo de 1,5 horas. Una vez alcanzada la temperatura de $120^{\circ}C$, se detiene la agitación, se deja sedimentar el sólido y el licor sobrenadante se decanta.

10 El sólido se lava luego dos veces con el diluyente hidrocarbonado suspendiendo el sólido en el diluyente, dejando sedimentar al sólido y decantando el licor sobrenadante. El sólido se resuspende finalmente en el diluyente hidrocarbonado.

15 La suspensión del tricloruro de titanio lavado se calienta a $130^{\circ}C$, se añaden 0,40 moles, por cada átomo-gramo de titanio, de un compuesto de azufre y la mezcla se mantiene a $130^{\circ}C$ durante 4 horas. Al final de este periodo de calentamiento, el sólido se deja sedimentar, se decanta el licor sobrenadante y, mientras se calienta aún a la misma velocidad, el sólido se lava dos veces por adición del diluyente hidrocarbonado. El sólido se suspende por último en el diluyente hidrocarbonado. Otros detalles del tratamiento del tricloruro de titanio aparecen en la Tabla 18.

25 EJEMPLOS 80 a 83

Se emplean los productos de los ejemplos 76 a 79 para polimerizar propileno usando la técnica del ejemplo 2. Los resultados de la polimerización se resumen también en la Tabla 18.

TABLA 18

Tratamiento de $TiCl_3$			Resultados de polimerización				
Ejemplo o Ejem. Comparativo	Compuesto de azufre (f) (u)	Ejemplo o Ejem. Comparativo	Rendimiento de polímero soluble (% en peso)		Densidad de empaquetado (g/l) (c)	MFI (d)	Módulo de flexión (GN/m^2) (1)
			Diluyente (a)	Residual (b)			
76	PT	80	2,5	1,5	485	19,0	1,59
77	2,8DMPT	81	1,8	3,3	519	13,3	1,44
78	3,7DMPT	82	2,1	3,2	506	12,6	1,50
79	3MPT	83	2,7	2,2	471	23,5	1,57
R	NADA	S	4,3	2,1	466	20,6	1,57

Observaciones a la tabla 18

(a) hasta (e) se definen como en el ejemplo 2.

(f) PT es fenoxatiina.

- 5 (u) 2,8 DMPT es 2,8-dimetilfenoxatiina.
 3,7 DMPT es 3,7-dimetilfenoxatiina.
 3MPT es 3-metilfenoxatiina.

EJEMPLO 84

10 En un matr az de tres cuellos, de 5 litros, se colocan 1.440 ml de una solución 0,8 M de trietilaluminio en iso-octano, conteniendo un total de 1,15 moles de trietilaluminio. El matr az se enf a a $-70^{\circ}C$ en un baño de una mezcla de acetona/dióxido de carbono sólido. El contenido del matr az se agita a 400 rpm y al contenido del matr az se añade, gota a gota, en
 15 un periodo de 4 horas, una solución de 3 moles de tricloruro de titanio en 1.770 ml de iso-octano, mientras se mantiene la

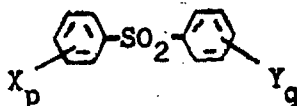
1,63 GN/m² (véase observación (e) en el ejemplo 2) y un índice de flujo en fundido de 21 (véase observación (d) en el ejemplo 2).

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse costar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

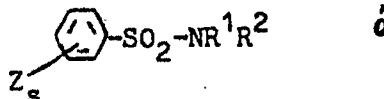
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar una composición de metal de transición, en el cual se mezcla al menos un compuesto de un metal de transición de los Grupos IVA a VIA de la Tabla Periódica, con al menos un organocompuesto de aluminio o de un metal de no transición de los Grupos IA ó IIA de la Tabla Periódica, para obtener un producto de reacción sólido; caracterizado porque el producto de reacción sólido se pone en contacto con al menos un compuesto orgánico conteniendo azufre de fórmula:

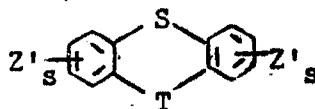
A)



B)



C)



en una cantidad de 0,01 a 2 moles del compuesto orgánico que contiene azufre por cada átomo-gramo del metal de transición que está presente en el producto de reacción sólido, efectuándose el contacto, al menos parcialmente, a una temperatura del orden de 60 a 160°C, y en cuyas fórmulas:

X, o cada X, es independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio o un grupo -NR³R⁴, o dos grupos X pueden formar conjuntamente un anillo hidrocarburo saturado o insaturado;

Y, o cada Y, es independientemente un átomo de halógeno, un

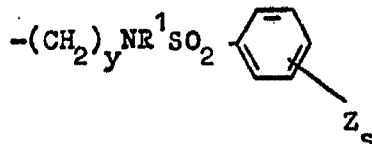
grupo alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio o un grupo $-NR^3R^4$, o dos grupos Y pueden formar conjuntamente un anillo hidrocarburo saturado o insaturado;

5 o un grupo X y un grupo Y pueden reemplazarse por un enlace entre los dos grupos fenilo unidos al grupo $-SO_2-$, siendo el enlace directo o a través de un grupo $-O-$, $-CH_2-$, $-NR^3-$, $-S-$ 6 $-CO-$;

10 Z, o cada Z, es independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio o un grupo $-NR^3R^4$, o dos grupos Z pueden formar conjuntamente un anillo hidrocarburo saturado o insaturado;

R^1 es un grupo hidrocarbilo;

R^2 es un grupo hidrocarbilo o un grupo



15 R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo;

R^4 es un grupo hidrocarbilo;

p, q y s son independientemente un entero de 0 a 5;

y es un entero positivo;

20 Z' , o cada Z' , es independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquiltio o ariltio o un grupo $-NR^3R^4$; y

T es un átomo de oxígeno o azufre, o un grupo $-NR^1-$ o $-CO-$.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto del metal de transición es un líquido o un sólido, que es fácilmente soluble en líquidos hidrocarbonados.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de metal de transición es te-

129

tracloruro de titanio.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el tetracloruro de titanio se mezcla con un compuesto de organoaluminio a una temperatura del orden de -100 a +20°C.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el tetracloruro de titanio se mezcla con un haluro de dialquilaluminio, o una mezcla que contiene un haluro de dialquilaluminio, en presencia de un hidrocarburo líquido inerte a una temperatura de -60 a +20°C.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el tetracloruro de titanio se mezcla con un trialquilaluminio o un hidruro de dialquilaluminio, a una temperatura de -100 a -40°C.

15 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el mezclado se efectúa durante un tiempo de 30 minutos a 20 horas.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se mezclan de 0,2 a 2 moles del compuesto organometálico con cada mol del compuesto de un metal de transición.

25 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se mezcla un haluro de dialquilaluminio, o una mezcla que incluye un haluro de dialquilaluminio, con tetracloruro de titanio, en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,6 a 1,5 moles del haluro de dialquilaluminio por cada mol del tetracloruro de titanio.

10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se mezcla un trialquilaluminio o un hidruro

129

de dialquilaluminio, con tetracloruro de titanio en una cantidad de hasta 0,40 moles del trialquilaluminio o hidruro de dialquilaluminio por cada mol del tetracloruro de titanio.

5

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el producto de reacción sólido se separa del medio de reacción y se lava con un hidruro líquido inerte antes de poner en contacto el producto de reacción sólido con el compuesto de azufre.

10

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el producto de reacción sólido se somete a una etapa preliminar de calentamiento antes de ponerse en contacto con el compuesto de azufre.

15

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la etapa preliminar de calentamiento se efectúa a una temperatura de 60 a 160°C, durante un tiempo de al menos 1 minuto hasta 25 horas.

20

14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la etapa preliminar de calentamiento se efectúa calentando el producto de reacción sólido a una temperatura del orden de 60 a 160°C, tras lo cual se termina el calentamiento después de alcanzar la temperatura deseada, se deja decantar el sólido y se separa el líquido sobrenadante.

25

15.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el producto de reacción sólido se obtiene a partir de tetracloruro de titanio y las condiciones de calentamiento durante la etapa preliminar de calentamiento, son tales que el producto de reacción sólido se transforma en un material rojo metastable.

16.- Procedimiento según cualquiera de las rei-



vindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el producto de reacción sólido se pone en contacto con al menos 0,02, y no más de 1,50, moles del compuesto de azufre por cada átomo-gramo del producto de metal de transición que está presente en el producto de reacción sólido.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la cantidad del compuesto de azufre es de 0,05 a 1,20 moles.

18.- Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, caracterizado porque el producto de reacción sólido y el compuesto de azufre, se calientan a una temperatura de al menos 90°C.

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el producto de reacción sólido y el compuesto de azufre, se mezclan a una temperatura inferior a 60°C y se calientan entonces a una temperatura de 60 a 160°C.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la mezcla de producto de reacción sólido y compuesto de azufre, se mantiene a la temperatura de 60 a 160°C, durante al menos 30 minutos y no más de 25 horas.

21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque después de calentar la mezcla del producto de reacción sólido y compuesto de azufre a la temperatura del orden de 60 a 160°C, se lava el producto de reacción sólido.

22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el proceso de lavado se efectúa varias veces.

J.P.

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el licor separado de la primera etapa de lavado, se recicla y emplea para tratar una muestra adicional del producto de reacción sólido.

5 24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque el compuesto de azufre es difenilsulfona, N,N-dietilbencenosulfonamida, N,N-dibutylbencenosulfonamida, tiantreno, fenoxatiina ó 3-metilfenoxatiina.

10 25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque un producto de reacción sólido de tetracloruro de titanio y un haluro de dialquilaluminio, o una mezcla que incluye un haluro de dialquilaluminio, se calienta a una temperatura de 60 a 160°C, y el producto de reacción sólido
15 se pone en contacto con tiantreno, fenoxatiina ó 3-metilfenoxatiina, y la mezcla obtenida se calienta a una temperatura de 60 a 160°C.

20 26.- Procedimiento para preparar una composición de metal de transición, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 62 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

M. GONZALEZ AGUIRRE
Firmado: L. Cecilio Farabola

129