

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	NUMERO	A1
	448944	
	FECHA DE PRESENTACION	
	16 JUN. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
25538/75	16 de junio de 1.975	Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07 F//C08 F; B01 J	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar un material que contiene tri- cloruro de titanio.		
CONCEDIDA		
71 SOLICITANTE (S)	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.	
	20 MAR. 1977	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.		
72 INVENTOR (ES)	RONALD PEARCE, VICTOR ALEXANDER WILSON.	
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE	GOMEZ-ACEBO.	

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de un material que contiene tricloruro de titanio, útil como componente de catalizadores para la polimerización de monómeros olefínicos.

5 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un material que contiene tricloruro de titanio, que comprende las etapas de
10 (a) reaccionar tetracloruro de titanio con un compuesto de fórmula AlR_nX_{3-n} en la que R es un grupo hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno y n es un número superior a 0 e inferior o igual a 3, a una temperatura del orden de $-100^{\circ}C$ hasta $+20^{\circ}C$, para obtener un producto de reacción sólido, insoluble en hidrocarburo, (b) calentar la mezcla de
15 reacción a una temperatura entre 40 y $150^{\circ}C$ durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 50 horas, siendo tales la elección de las condiciones de reacción y la combinación de tiempo y temperatura de calentamiento, dentro de los límites prescritos, que el producto de reacción se transforma a un material rojo metastable (como más adelante se define), (c) tratar el producto
20 sólido resultante de (b) con un agente complejante que es un éter, tioéter o tiol de fórmula:



en donde R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, son grupos hidrocarbilo que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, y
25 (d) añadir al producto de (c) un dicloruro de alquilaluminio o un haluro de titanio tetravalente como reactivo capaz de generar un haluro de titanio tetravalente in situ.

El material rojo metastable resultante de la etapa (b) anterior, comprende tricloruro de titanio de la llamada estructura en capas que, cuando se trata según la etapa
30

(c) anterior, cambia de color desde rojo a marrón y da lugar a un líquido sobrenadante de color oscuro.

5 La etapa (a) es una etapa de reducción y se efectúa preferiblemente usando compuestos de aluminio en donde R representa un radical hidrocarburo con 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o cicloalquilo; pero más preferiblemente R es un grupo alquilo con 2 a 6 átomos de carbono y X puede ser cualquier halógeno, pero con preferencia es un átomo de cloro. El valor
10 de n es la fórmula general es con preferencia no superior a 2,5 y no inferior a 1,5 aproximadamente. A continuación, el compuesto de aluminio AlR_nX_{3-n} usado en la etapa (a) se denominará agente reductor.

15 La elección de la temperatura de reacción para la etapa de reducción (a) dentro de la gama de -100 a +20°C dependerá, inter alia, de la naturaleza del compuesto de aluminio usado. Por ejemplo, cuando n es de 1,5 a 2, se prefiere una temperatura de reducción del orden de -40 a 0°C; pero si n es <1,5, pueden usarse temperaturas en el extremo superior
20 de la gama, por ejemplo desde -20 a +20°C.

El mezclado del tetracloruro de titanio y agente reductor se puede efectuar añadiendo uno cualquiera de ellos al otro o añadiendo los dos reactivos simultáneamente a un recipiente agitado. La reducción se efectúa convenientemente en
25 presencia de un diluyente inerte que con preferencia comprende uno o más hidrocarburos alifáticos. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hexano y una mezcla de hidrocarburos saturados C_{12} de punto de ebullición 170 a 180°C, denominado a continuación C12HC. El mezclado de los dos reactivos se efectúa preferiblemente de forma lenta, es decir en un periodo de
30

varias horas.

Las proporciones de tetracloruro de titanio y agente reductor son con preferencia de 0,25 a 2 moles del agente reductor por cada mol de tetracloruro de titanio.

5 Cuando el agente reductor es un haluro de dialquilaluminio, o un material que incluye un haluro de dialquilaluminio tal como un sesquihaluro de alquilaluminio (el cual puede ser relacionado como una mezcla aproximadamente equimolar de un haluro de dialquilaluminio y un dihaluro de alquilaluminio), es preferible usar una cantidad suficiente del agente reductor para proporcionar de 0,5 a 2 moles, en especial de 0,6 a 1,5 moles, por ejemplo 1 mol, del haluro de dialquilaluminio por cada mol de tetracloruro de titanio. La reducción del tetracloruro de titanio se efectúa preferiblemente añadiendo el agente reductor al tetracloruro de titanio. Los reactantes se mezclan preferiblemente durante un periodo de 30 minutos a 16 horas, en especial de 2 horas a 10 horas, pero podrá apreciarse que el tiempo de mezclado es una función de las condiciones de reacción y de los reactantes usados.

20 Cuando se han mezclado todos los reactantes, la mezcla se puede mantener a la temperatura de reacción durante 1 a 2 horas, al término de cuyo tiempo se puede dejar subir a temperatura ambiente en un periodo adicional de varias horas, por ejemplo de 5 a 15 horas. Podrá apreciarse que puede ser conveniente permitir que la mezcla suba a temperatura ambiente durante la noche.

25 La mezcla de reacción se somete a una etapa de calentamiento o tratamiento térmico a una temperatura de 40 a 150°C, en donde la temperatura y el tiempo de calentamiento se eligen en combinación, siendo más corto el periodo de calen-

30

5 tamiento cuanto mayor sea la temperatura. Por ejemplo, si bien
un periodo de media hora es en general suficiente a una tempe-
ratura de 110°C, es deseable el calentamiento durante 10 a 12
horas a 65°C. Con el fin de averiguar el tiempo óptimo de ca-
10 lentamiento a una temperatura particular, puede comprobarse
de dos modos las características del sólido reducido después
de diversos periodos de tratamiento térmico. En primer lugar,
el $TiCl_3$ sólido deberá ser predominantemente de estructura
en capas tal y como puede evaluarse por análisis de rayos X,
15 comparando las alturas de las líneas de rayos X en (i) 5,85A
y (ii) 5,4A. Estas líneas son características del tricloruro
de titanio en (i) la estructura en capas y (ii) la forma .
En general, se consideran satisfactorios los sólidos que tienen
modelos de rayos X en los cuales la línea (i) es apreciablemen-
15 te más alta que la línea (ii). En segundo lugar, el sólido de-
berá tratarse con un agente complejante del tipo definido bajo
(c) anteriormente y debe observarse cualquier cambio de color
del sólido y líquido sobrenadante. Los sólidos satisfactorios
cambian de rojo a marrón durante dicho tratamiento y, tras
20 decantar, el líquido sobrenadante será de color oscuro, normal-
mente violeta. Por otra parte, si existe poco cambio de color
en el sólido y el líquido sobrenadante es prácticamente incolo-
ro, el sólido será considerado en general menos satisfactorio.

25 Por lo tanto, con cualquier sistema particular
y temperatura de tratamiento térmico, el tiempo óptimo de ca-
lentamiento puede determinarse fácilmente mediante una serie
de simples experimentos. Debe observarse que los tiempos de
calentamiento excesivos han de ser evitados ya que los sólidos
así producidos serán mucho menos activos como componentes ca-
30 talíticos de polimerización.

Una vez terminado el tratamiento térmico de la etapa (b), el residuo sólido se separa preferiblemente y se lava con diluyente fresco, siendo el componente de tricloruro de titanio predominantemente de estructura en capas, pero
5 conteniendo compuestos de aluminio.

El residuo anterior se trata luego con un agente complejante del tipo anteriormente definido. Los agentes complejantes preferidos son éteres, en particular aquellos en donde los grupos hidrocarbilo son grupos alquilo, especialmente
10 grupos alquilo con 4 a 6 átomos de carbono, por ejemplo di-n-butiléter o di-isoamiléter. La cantidad de agente complejante usado dependerá del agente complejante particular empleado pero, en general, por cada mol de tricloruro de titanio se utilizarán al menos 0,4 moles y con preferencia
15 al menos 0,8 moles, por ejemplo 1 mol, del agente complejante. Es posible utilizar grandes proporciones del agente complejante, pero no se consigue una mejora significativa en las propiedades del catalizador cuando se utilizan proporciones superiores a 3 moles de agente complejante por cada mol de tricloruro de titanio.
20

El residuo sólido se suspende en un diluyente hidrocarbonado, por ejemplo hexano y se añade el agente complejante adecuado. La mezcla se mantiene entonces a una temperatura del orden de 0 a 80°C, no siendo crítico el periodo
25 de tratamiento, pero con preferencia siendo superior a 5 minutos, convenientemente de 15 minutos hasta 5 horas, por ejemplo 1 hora.

Después de haberse tratado el sólido con el agente complejante, muy preferiblemente se separa y se lava
30 con un diluyente inerte para separar los compuestos de aluminio

solubilizados. En esta etapa, el análisis de rayos X del tricloruro de titanio sólido muestra líneas características tanto de la estructura en capas como de la estructura beta anteriormente mencionadas. En los sólidos preferidos, la altura de cresta atribuible a la estructura en capas es superior a la atribuible a la estructura beta.

El sólido así producido se trata luego a temperatura elevada con un dicloruro de alquilaluminio o un haluro de titanio tetravalente o un compuesto capaz de generar un haluro de titanio tetravalente in situ, mediante reacción con el tricloruro de titanio presente en el sólido. De aquí en adelante el "compuesto capaz de generar un haluro de titanio tetravalente in situ" se denominará simplemente agente "generante".

En la práctica, el sólido se calienta convenientemente en un diluyente hidrocarbonado inerte, por ejemplo hexano, a una temperatura de al menos 60°C en presencia de un haluro de titanio tetravalente, o un agente generante, o un dihaluro de alquilaluminio. Si el tricloruro de titanio se calienta en presencia de tetrahaluro de titanio o un agente generante que sea capaz de generar tetracloruro de titanio, es preferible usar una temperatura del orden de 60 a 110°C, particularmente unos 65°C. Sin embargo, si el calentamiento se efectúa en presencia de un dihaluro de alquilaluminio, es preferible usar una temperatura no inferior a 100°C. La temperatura de calentamiento no debe exceder convenientemente de 150°C y con preferencia no debe ser superior a 135°C. En general, la temperatura de al menos 60°C se mantiene durante 10 minutos a 100 horas, con preferencia durante 1 hora a 20 horas. Igualmente, es posible efectuar el calentamiento

durante 2 a 10 horas, seguido por un proceso de "envejecimiento" en el cual se deja reposar el sólido a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo adicional del orden de varias semanas. Este proceso de "envejecimiento" puede realzar las propiedades del componente catalítico así producido. La cantidad de haluro de titanio tetravalente o agente generante, o dihaluro de alquilaluminio, utilizada en la etapa (d) es con preferencia de al menos 0,01 moles por mol de tricloruro de titanio y puede ser de hasta 10 moles o más por mol de tricloruro de titanio.

Sin embargo, cuando el producto sólido de la etapa (c) del presente procedimiento, se trata con el haluro de titanio tetravalente o agente generante, normalmente es posible usar cantidades en el extremo inferior de la gama mencionada anteriormente, tal como de hasta 0,2 moles, por ejemplo 0,1 moles por mol de tricloruro de titanio. De este modo, debe apreciarse que las cantidades de tetrahaluro de titanio implicadas en esta etapa del procedimiento pueden ser considerablemente inferiores a las necesarias en procedimientos similares (véase Patente británica No. 1.391.068). Esto da lugar a varias ventajas ya que existe un ahorro importante en materiales, el haluro de titanio tetravalente puede ser generado in situ y puede no ser necesario separar el material que contiene tricloruro de titanio sólido resultante antes de su empleo como componente catalítico.

El tetrahaluro de titanio es con preferencia tetracloruro de titanio. Los agentes generantes que pueden ser usados para generar tetrahaluro de titanio in situ, incluyen compuestos orgánicos halogenados tales como tetracloruro de carbono y tetrabromuro de carbono, los cuales pueden añadirse

solos o con otro aditivo, por ejemplo tetracloruro de silicio. También se puede emplear cloro u otro agente oxidante para generar tetracloruro de titanio si así se desea.

5 El material que contiene tricloruro de titanio producido según esta invención, puede usarse como componente catalítico, en combinación con co-catalizadores adecuados y opcionalmente otros reactivos, para catalizar la polimerización o copolimerización de mono-alfa-olefinas.

10 Así, y según un segundo aspecto de la presente invención, un catalizador para la polimerización o copolimerización de mono-alfa-olefinas, comprende:

- (1) un componente que contiene tricloruro de titanio sólido preparado por el proceso del primer aspecto de esta invención, y
- 15 (2) al menos un compuesto organometálico de aluminio o de un metal de no transición del grupo IIA de la Tabla Periódica, o un complejo de un compuesto organometálico de un metal de no transición del grupo IA o IIA de la Tabla Periódica y un compuesto de organoaluminio.

20 El componente (2), el compuesto organometálico, puede ser un reactivo de Grignard que está prácticamente libre de éter, o un compuesto del tipo $Mg(C_6H_5)_2$. Alternativamente, el componente (2) puede ser un complejo de un compuesto organometálico de un metal de los grupos IA ó IIA, tal como, por

25 ejemplo $Mg(AlEt_4)_2$, o un tetraalquil-litio-aluminio. Es preferible que el componente (2) sea un compuesto de organoaluminio, tal como un bis(dialquilaluminio)oxialcano, un bis(dialquilaluminio)óxido, un hidrocarbilsulfato de aluminio, un hidrocarbiloxi-hidrocarbiloaluminio o particularmente un trihidrocarbiloaluminio o hidruro o haluro de dihidrocarbiloaluminio,

30

especialmente trietil-aluminio o cloruro de dietil-aluminio. Se puede utilizar, si así se desea, una mezcla de compuestos, por ejemplo una mezcla de un trialquil-aluminio y un haluro de dialquil-aluminio. Puede ser preferible utilizar catalizadores que proporcionan un bajo nivel de halógeno residual en el producto polimérico, en cuyo caso el componente (2) es convenientemente un compuesto libre de halógeno, particularmente un trihidrocarbilo-aluminio.

Además de los componentes (1) y (2), el catalizador puede incluir un componente adicional que es al menos un compuesto orgánico de base de Lewis (componente (3)). y/o un polieno cíclico sustituido o no (componente (4)), como se describe y reivindica en las solicitudes británicas copendientes 56168/73 y 13741/74 y patente belga equivalente 822.941 y solicitud USA No. 529.585).

La incorporación de una base de organo-Lewis es especialmente conveniente cuando el componente (2) es un trihidrocarbilo-aluminio.

El compuesto orgánico de base de Lewis puede ser cualquier base de Lewis que sea eficaz para alterar la actividad y/o estereoespecificidad de un sistema catalítico Ziegler. Se ha propuesto una amplia gama de tales bases de Lewis que tienen dicho efecto, incluyendo éteres; ésteres tal como metacrilato de metilo; cetonas; alcoholes; tioéteres; tioésteres; tiocetonas; tioles; sulfonas; sulfonamidas; compuestos de organosilicio tales como silanos y siloxanos; amidas tales como formamida; urea y tiourea y los derivados sustituidos de las mismas, tales como N,N,N',N'-tetrametilurea; alcanolaminas tal como beta-(N,N-dimetilamino)etanol; aminas tales como trietilamina y tributilamina; aminas cíclicas ta-

les como piridina, quinolina y derivados sustituidos de las mismas, tal como alfa-picolina; diaminas tal como N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina; y las organofosfinas, óxidos de fosfinas, fosfitos y fosfatos.

5 El empleo de compuestos orgánicos de base de Lewis, o complejos que incluyen compuestos orgánicos de base de Lewis, en los catalizadores para la polimerización de olefinas, se describe, inter alia, en las Patentes británicas Nos. 803.198; 809.717; 880.998; 896.509; 920.118; 921.954; 10 933.236; 940.125; 966.025; 969.074; 971.248; 1.013.363; 1.017.977; 1.049.723; 1.122.010; 1.150.845; 1.208.815; 1.234.657; 1.324.173; 1.359.328; 1.383.207; 1.423.658; 1.423.659 y 1.423.660; y patente belga 693.551.

15 Se ha encontrado que los compuestos orgánicos de base de Lewis que contienen al menos un átomo de azufre, nitrógeno o fósforo, son particularmente útiles en el proceso de la presente invención.

20 Bases de Lewis especialmente convenientes son hexametilfosfotriamida, 2-dimetilamino-1,3-dimetil-1,3,2-diazafosfolidina-2-óxido, N,N,N',N',N''-pentametil-N''-beta-dimetil-aminoetil-fosfotriamida, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, tributilamina o difenilsulfona.

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-sustituidos; sales o complejos de 30 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 titanio 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 titanio que está presente en el componente (1). En general, no es preferible utilizar más de 25 y particularmente más de 10 proporciones moleculares de componente (2), por cada átomo-gramo de titanio que está presente en el componente (1). 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 titanio, 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 de la presente invención son particularmente adecuados para la polimerización y copolimerización de al menos una mono-alfa-olefina, poniendo en contacto al menos una mono-alfa-olefina, o una mezcla de al menos una mono-alfa-olefina y etileno con un catalizador del tipo anteriormente definido.

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

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

Como se ha indicado, los catalizadores según la presente invención se pueden utilizar para preparar una gran proporción de polímero mediante el uso de una pequeña cantidad de catalizador. Es bien conocido que los catalizadores del tipo "Ziegler" son susceptibles a los efectos de las impurezas y la actividad y estereoespecificidad de tales catalizadores puede ser afectada de un modo detrimental por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, particularmente

oxígeno y compuestos polares tal como agua y alcohol en el monómero y/o diluyente cuando se utilizan. Así, para la polimerización de monómeros olefínicos utilizando catalizadores Ziegler, es conocido emplear monómeros y diluyentes puros.

5 Sin embargo, cuando se utilizan los catalizadores según la invención, éstos pueden ser empleados en proporciones más pequeñas que el catalizador de tipo Ziegler convencional y, en consecuencia, son más susceptibles a cualquiera de las impurezas presentes en el sistema. Por lo tanto, para utilizarse con

10 el catalizador de la presente invención, es preferible que los monómeros y los diluyentes, que son de una pureza comercial normal, sean sometidos a un proceso de purificación adicional.

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

15 ejemplo como se describe en las Patentes británicas Nos. 1.111.493 y 1.226.659.

Utilizando los catalizadores según la invención,

20 la polimerización se puede efectuar en presencia o ausencia de un diluyente inerte, tal como un hidrocarburo parafínico adecuadamente purificado. Si no se utiliza un diluyente, la polimerización se puede efectuar en fase líquida utilizando monómero líquido en exceso como medio de suspensión para el

25 catalizador y producto polimérico. Si el monómero se emplea en fase gaseosa, la polimerización se puede realizar utilizando cualquier técnica adecuada para efectuar una reacción gas/sólido, tal como un sistema reactor de lecho fluidificado.

La polimerización se puede efectuar discontinua

30 o continuamente. Los componentes catalíticos se pueden intro-

ducir en el recipiente de polimerización por separado pero puede ser preferible, particularmente si la polimerización se efectúa continuamente, mezclar conjuntamente todos los componentes catalíticos antes de introducirlos en el reactor de polimerización. Alternativamente, al comienzo de la polimerización no se añade la totalidad del catalizador. Así, se puede añadir una proporción del catalizador para iniciar la polimerización y añadirse cantidades adicionales de uno o más de los componentes catalíticos, en uno o más momentos, durante la polimerización. Puesto que la alimentación de una lechada de $TiCl_3$ puede ser inconveniente, es preferible que se añada la totalidad del $TiCl_3$, junto con algunos de los otros componentes catalíticos, para iniciar la polimerización y añadir el resto de los otros componentes catalíticos durante la polimerización. Es deseable que en cualquier mezclado de los componentes catalíticos, no se permita el contacto del componente $TiCl_3$ con el compuesto de base de Lewis, componente (3), en ausencia del compuesto de organoaluminio, componente (2) del catalizador.

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

Aunque la polimerización se efectúa preferible-

5 mente a una temperatura del orden de 50 a 85°C, se pueden obtener resultados mejorados si la polimerización se inicia a una temperatura por debajo de 50°C, por ejemplo 40°C, y se continua a esta baja temperatura durante un periodo corto de tiempo, convenientemente de 1 minuto a 15 minutos, antes de elevar la temperatura del orden de 50 a 85°C.

10 Los polímeros de propileno producidos según el aspecto ultimamente mencionado de esta invención, tienen la forma de un polvo y normalmente tienen partículas que son esencialmente todas ellas de un tamaño de 400 a 1.200 micras y la proporción principal de las partículas, es decir al menos un 50 % y en ciertos casos 90 % o más, en peso, son de un tamaño del orden de 500 a 850 micras. El polvo se puede utilizar directamente o se puede someter a un proceso de extrusión para formar cordones que son cortados en gránulos. El polímero, en cualquiera de las formas, polvo o gránulos, puede utilizarse de forma conocida para la producción de artículos moldeados por inyección o artículos extru-
15 dos, u otros productos.

20 A continuación se describirán varios aspectos de la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales son ilustrativos de la invención. En todos los ejemplos, el área superficial del componente que contiene tricloruro de titanio es de al menos 50 m²/gramo.

25 EJEMPLOS 1 a 14

Etapas (a) y (b)

Preparación del sólido que contiene tricloruro de titanio tratado termicamente

30 Se preparan normalmente soluciones de Et₃Al₂Cl₃ (53,0 g, 214 mmoles) en C₁₂H₆ (120 ml) y TiCl₄ (45,2 g, 238

mmoles) en C₁₂H₆ (145 ml). Estas soluciones se añaden gota a gota y simultáneamente, en 4 horas, a un recipiente de 1 litro equipado con medios de mezclado eficaces. La reacción se efectúa a una temperatura de -5 a 0°C bajo una atmósfera de nitrógeno seco, efectuándose también de este modo todos los tratamientos ulteriores. Al término de la adición, la mezcla de reacción se mantiene a la misma temperatura durante 1 hora y se deja entonces calentar lentamente a temperatura ambiente durante la noche. Se obtiene un sólido rojo con una solución sobrenadante de color pálido. La mezcla se calienta entonces a 10 x 2°C durante y horas (véase Tabla 1) después de cuyo tiempo el sólido se separa por decantación y se lava, por decantación, con hexano (5 x 350 ml).

Alternativamente, las reacciones se efectúan a 0°C utilizando cualquiera de las soluciones de Et₂AlCl (relación Al:Ti de 1:1, concentración 400 g/litro) (Ejemplo 9) o Et₃Al₂Cl₃ (relación Al:Ti de 2:1, concentración 400 g/litro, Ejemplos 3 a 6, 10 y 11) en hexano con adición del compuesto de aluminio al matríz que contiene una solución en hexano de TiCl₄ (25% v/v).

Etapa (c)

Preparación del sólido tratado con agente complejante

Se enlechan 38 g del sólido de (b) en una mezcla de 230 ml de hexano y 34 ml de di-isoamiléter y se calienta a 35°C durante 1 hora, en cuyo tiempo el sólido cambia de color desde rojo a marrón y la solución sobrenadante tiene un color muy oscuro. El sólido se separa entonces por decantación y se lava con hexano (5 x 300 ml). En el ejemplo 10, el sólido y di-isoamiléter se calientan a 80°C durante 1 hora, siendo por otra parte el procedimiento como ya se ha descrito.

Etapa (d)

Tratamiento con EtAlCl_2 , tetrahaluro de titanio o un precursor

- 5 (i) Con TiCl_4 en exceso. Normalmente, se calienta a 65°C durante 2 horas, una lechada del sólido de la etapa (c), conteniendo 14,5 mmoles de TiCl_3 , en una mezcla de 4 ml de tetracloruro de titanio y 6 ml de hexano. Tiene lugar un cambio de color desde marrón a violeta. El sólido se separa por decantación y se lava con hexano (2 x 25 ml a temperatura ambiente, seguido por 2 x 25 ml a 65°C).
- 10 (ii) Con 0,1 moles de TiCl_4 /mol TiCl_3 . Normalmente, se calienta a 65°C durante 4 horas, una lechada del sólido de la etapa (c) conteniendo 7,5 mmoles de tricloruro de titanio en una mezcla de 5 ml de hexano y 0,077 ml (0,75 mmoles, es decir una concentración de 1,5 % v/v) de tetracloruro de titanio. El sólido, que esencialmente no cambia de color, se elabora como (i) anteriormente.
- 15 (iii) Con CCl_4 . Normalmente, se calienta a 65°C durante 4 horas, una lechada del sólido de la etapa (c), conteniendo 43 mmoles de tricloruro de titanio, en una mezcla de 35 ml de hexano y 0,41 ml (4,3 mmoles, es decir una concentración de 1,2 % v/v) de tetracloruro de carbono, seguido por un periodo a temperatura ambiente durante 2 semanas. El sólido se separa por decantación y se lava con hexano (2 x 100 ml a temperatura ambiente, seguido por 3 x 100 ml a 65°C).
- 20 (iv) Con CBr_4 . Se sigue el procedimiento de (iii) anterior utilizando tetrabromuro de carbono en lugar de tetracloruro de carbono.
- 25 (v) Con mezclas de $\text{CCl}_4/\text{SiCl}_4$. Se calienta a 65°C durante 4 horas, una lechada del sólido de la etapa (c), conte-
- 30

niendo 24 mmoles de tricloruro de titanio, en una mezcla de 23 ml de hexano, 7 ml de tetracloruro de silicio y 0,21 ml (2,1 mmoles, es decir una concentración de 0,7% v/v) de tetracloruro de carbono, seguido por un periodo a temperatura ambiente durante 2 semanas. El sólido se elabora como en (i) anteriormente.

(vi) Con EtAlCl₂. Se calienta a 65°C durante 4 horas, una lechada del sólido de la etapa (c) conteniendo 40 mmoles de tricloruro de titanio en 50 ml de hexano y 1,3 g (10 mmoles) de EtAlCl₂. El sólido se elabora como en (i) anteriormente.

(vii) Con mezclas de CBr₄/SiCl₄. Se sigue el procedimiento de (v) anterior usando tetrabromuro de carbono en lugar de tetracloruro de carbono.

La preparación de sólidos conteniendo tricloruro de titanio usados en los ejemplos 1 a 14, se resumen en la siguiente Tabla 1.

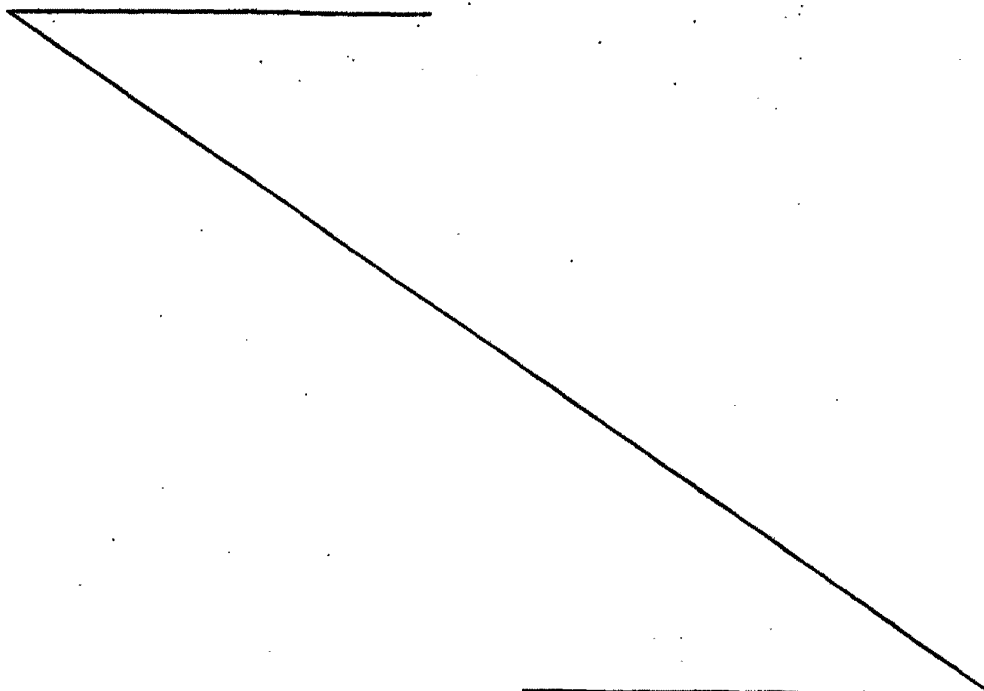


TABLA 1
Preparación de los complejos catalíticos

Ejemplo No.	Etapa (b) tratamiento térmico Temp. °C/tiempo y hr.	Etapa (d)			
		Reactivo	Cantidad moles/mol $TiCl_3$	Concen v/v% sobre el diluyente	Temp °C/tiempo hr.
1	65/10	$TiCl_4$	2,5	40	65/2
2	75/12	$TiCl_4$	2,5	40	65/2
3	65/10	$TiCl_4$	2,4	8,8	65/4
4	65/10	$TiCl_4$	0,10	0,8	65/4
5	65/10	CCl_4	0,12	1,8	65/4
6	65/10	CCl_4	0,10	1,3	65/4
7	65/10	CBr_4	0,10	1,2	65/4
8	65/10	CCl_4 + $SiCl_4$	0,10 2,0	0,7 22	65/4
9	110/0,5	$TiCl_4$	0,15	1,8	65/2
10	65/10	$TiCl_4$	0,15	<5	65/3
11	65/10	$EtAlCl_2$	0,10	~2	65/4
12	65/10	CCl_4	0,10	1,2	65/4
13	65/10	CCl_4	0,10	1,2	65/4 †
14	65/10	CBr_4 + $SiCl_4$	0,10 3,5	3,5 4,0	65/4

Observación a la Tabla 1

† El componente de tricloruro de titanio no se lava al término del procedimiento de la etapa (d).

5

EJEMPLOS 15 a 22

Se efectúa la polimerización de propileno utilizando un autoclave de acero inoxidable de 1 a 5 litros de capacidad, acoplado con un agitador vertical de tipo ancla. El auto-

clave se calienta a 70°C, se evacua y se carga entonces con propileno purificado (conteniendo menos de 1 ppm de agua y otros hidrocarburos insaturados y menos de 0,5 ppm de oxígeno), diluyente (una fracción de hidrocarburo saturado consistente en hexanos y heptanos isoméricos) y una solución de Et_2AlCl en hexano. El recipiente se presuriza entonces a 7 kg/cm² relativos con propileno que contiene aproximadamente 1 mol % de hidrógeno, manteniéndose esta concentración mediante admisión adicional durante el proceso de polimerización. Se añade una le-
chada en hexano del complejo catalítico que contiene tricloruro de titanio, preparado como anteriormente se ha descrito, y se pone en marcha el agitador. Normalmente, se utilizan 0,5 mmoles de tricloruro de titanio con una relación de Et_2AlCl a TiCl_3 de 5:1. El autoclave se mantiene a una temperatura de 65°C durante toda la polimerización, a excepción del ejemplo 19 en el cual la temperatura es de 60°C, con admisión de más propileno para mantener la presión de 7 kg/cm² relativos en el periodo de polimerización (4,2 kg/cm² relativos en el ejemplo 19) el cual varía de 1 a 5 horas. Después de éste tiempo, el autoclave se ventila, se enfria el contenido del recipiente y se separa del diluyente sobrenadante el polvo polimérico, de libre fluencia, insoluble en el diluyente.

Los resultados de la polimerización se ofrecen en la siguiente Tabla 2.

El índice de flujo en fundido (MFI) de las muestras de polímero, se mide por el método de ensayo ASTM D-1238-70, condición N (190°C y 10 kg). El módulo de flexión del polímero se mide utilizando un aparato de viga en voladizo como se describe en Polymer Age, Marzo 1970, páginas 57 y 58, y como se detalla en la patente belga No. 822.941.

TABLA 2
Datos de polimerización

Ejemplo No.	Forma de $TiCl_3$	Rendimiento en polímero sólido (g/mmole $TiCl_3$)	Actividad (g/mmole $TiCl_3$ /at./hr)	% en peso de polímero insoluble en diluyente	MFI	Módulo de flexión ₂ GN/m ²
15	1	562	15,0	98	138	1,58
16	2	377	10,1	98	18	-
17*	7	673	18,0	96	26	1,13
18*	8	630	16,8	99	43	1,42
19	11	121	12,1	89	-	1,13
20*	12	694	18,5	99	5	1,19
21*	13	538	14,4	90	200	1,35
22*	14	647	17,3	99	14	1,35

Observación a la Tabla 2

5 * En estos ejemplos, la polimerización se inicia a 40°C y después de 5 minutos la temperatura se sube a 65°C.

EJEMPLOS COMPARATIVOS

10 (A) Se prepara un sólido tratado con di-isoamiléter según el ejemplo 1, partes A y B de la patente británica No. 1.391.068. Una porción de éste sólido se enlecha en una mezcla de hexano y tetracloruro de titanio (0,1 moles por mol de tricloruro de titanio, es decir una concentración de 1,5 % v/v) y se calienta a 65°C durante 4 horas. El sólido así obtenido se separa y se lava con hexano.

(B) Una porción del sólido tratado con éter, preparado como en el ejemplo comparativo A, se enlecha en una mezcla de hexano y tetracloruro de carbono (0,1 moles por mol de tricloruro de titanio, es decir una concentración de 1,3% v/v) y se calienta a 65°C durante 4 horas. El sólido producido se separa y se lava con hexano.

(C) Una porción del sólido tratado con éter, preparado como en el ejemplo comparativo A, se enlecha en una mezcla de hexano y tetracloruro de titanio (2,4 moles por mol de tricloruro de titanio, es decir una concentración de 27 % v/v) y se calienta a 65°C durante 2 horas. El sólido obtenido se separa y se lava con hexano.

Cada uno de los componentes catalíticos conteniendo tricloruro de titanio, resultantes de los procedimientos A a C anteriores, se utilizan entonces para polimerizar propileno en combinación Et_2AlCl , utilizando el procedimiento de polimerización descrito en los ejemplos 15 a 22. Los resultados se ofrecen en la siguiente Tabla 3.

TABLA 3

Datos de polimerización para los ejemplos comparativos

Ejemplo No.	Actividad (g/mmol TiCl_3 /at/hr)	% en peso de polímero insoluble en diluyente	MFI	Módulo de flexión GN/m^2
A	15,4	89	18	1,13
B	9,3	93	16,8	1,18
C	14,3	99	19	1,49

EJEMPLOS 23 A 28

Se efectua la polimerización en un autoclave de acero inoxidable, de 91 litros, utilizando los productos de los ejemplos 3 a 6, 9 y 10.

5 Se cargan 64 litros del diluyente hidrocar-
bonado (C₁₂H₆) en el recipiente y se desgasifica a 60°C durante
30 minutos a una presión de 50 mm de mercurio. Se admite entonces
en el recipiente propileno conteniendo 0,15 % en volumen de
hidrógeno, en una cantidad para proporcionar una presión de
10 0,07 kg/cm² relativos (7 kN/m²). El diluyente se agita y se
continua la agitación durante los siguientes procedimientos.
Al autoclave se añade entonces 0,536 moles de cloruro de
dietilaluminio, como una solución al 25 % en peso en el di-
luyente hidrocarbonado, seguido por un litro del diluyente
15 hidrocarbonado. Se añaden 0,134 moles de tricloruro de tita-
nio (preparado como se ha descrito en los ejemplos 3 a 6, 9
y 10) como una suspensión de 0,5 moles/litro del tricloruro
de titanio en el diluyente hidrocarbonado. Se añaden entonces
2 litros del diluyente hidrocarbonado.

20 El autoclave se mantiene a 60°C mientras se
pasa propileno por el autoclave a una velocidad constante
de 10 kg/hora aproximadamente. La carga de propileno con-
tiene 0,15 % en volumen de hidrógeno. Por el autoclave se
pasa un total de 33,5 kg de propileno, tras lo cual se termi-
25 na la alimentación de propileno y se deja descender la pre-
sión del autoclave a 0,35 kg/cm² relativos (35 kN/m²). El pro-
pileno residual se ventila y la suspensión polimérica se pasa
al interior de un recipiente revestido de cristal. El auto-
clave se lava con 20 litros de diluyente el cual se añade
30 también al recipiente revestido con cristal. Se mezclan los

5 contenidos del recipiente revestido con cristal con isopropanol en una cantidad de 2 % en volumen con respecto al diluyente. La mezcla se agita durante una 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 continua 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, 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.

15

Los resultados de la polimerización se ofrecen en la Tabla 4.

TABLA 4
Datos de polimerización

Ejemplo No.	Forma de $TiCl_3$	Actividad (g/mmol $TiCl_3$ /at./hr)	% en peso de polímero insoluble en diluyente	MFI	Módulo de flexión ₂ GN/m
23	3	10,5	98	11,2	1,41
24	4	17,8	97	20	1,38
25	5	16,2	96	13	1,39
26	6	16,3	98	13,8	1,37
27	9	14,0	94	19	-
28	10	16,7	95	15,7	1,34

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

5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar un material que contiene tricloruro de titanio, caracterizado porque comprende las etapas de (a) reaccionar tetracloruro de titanio con un compuesto de fórmula AlR_nX_{3-n} en la que R es un grupo hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno y n es un número superior a 0 e inferior o igual a 3, a una temperatura del orden de $-100^{\circ}C$ hasta $+20^{\circ}C$, para obtener un producto de reacción sólido, insoluble en hidrocarburo, (b) calentar la mezcla de reacción a una temperatura entre 40 y $150^{\circ}C$ durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 50 horas, siendo tales la elección de las condiciones de reacción y la combinación de tiempo y temperatura de calentamiento, dentro de los límites prescritos, que el producto de reacción se transforma a un material rojo metastable, (c) tratar el producto sólido resultante de (b) con un agente complejante que es un éter, tioéter o tiol de fórmula:



en donde R' y R'', que pueden ser iguales o diferentes, son grupos hidrocarbilo que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, y (d) añadir al producto de (c) un dicloruro de alquilaluminio o un haluro de titanio tetravalente como reactivo capaz de generar un haluro de titanio tetravalente in situ.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (a) el compuesto AlR_nX_{3-n} es tal que R es un grupo alquilo con 2 a 6 átomos de carbono y X es cloro.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en la etapa (a) el compuesto AlR_nX_{3-n} es tal que n no es superior a 2,5 y no es inferior a 1,5 apro-

ximadamente.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (a) la temperatura de reacción es de -40 a $+20^{\circ}\text{C}$.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (a) se utilizan de 0,25 a 2 moles del compuesto $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ por cada mol de tetracloruro de titanio.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque en la etapa (a) el compuesto $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ es un haluro de dialquilaluminio, o un material que incluye un haluro de dialquilaluminio, y se utiliza en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,6 a 1,5 moles del haluro de dialquilaluminio por cada mol de tetracloruro de titanio.

15 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (a), el tetracloruro de titanio y el compuesto $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ se mezclan durante 30 minutos a 16 horas.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (b), la mezcla de reacción se calienta a 65°C durante 10-12 horas,

25 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (c), el agente complejante es un éter en donde los grupos hidrocarburos son grupos alquilo.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los grupos alquilo contienen de 4 a 6 átomos de carbono.

30 11.- Procedimiento según cualquiera de las

reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (c) se utiliza al menos 0,4 moles del agente complejante por cada mol de tricloruro de titanio.

5 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (c) el tratamiento del producto de la etapa (b) con el agente complejante se efectúa durante más de 5 minutos.

10 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la (c), el sólido se separa y se lava con un diluyente inerte.

15 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (b), el producto de la etapa (c) se calienta a una temperatura de al menos 60°C en presencia de un dihaluro de alquilaluminio, un haluro de titanio tetravalente o un reactivo capaz de generar un haluro de titanio tetravalente in situ.

20 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el producto de la etapa (c) se calienta a una temperatura no inferior a 100°C en presencia de un dihaluro de alquilaluminio.

16.- Procedimiento según la reivindicación 14 ó 15, caracterizado porque la temperatura de al menos 60°C se mantiene durante 10 minutos a 100 horas.

25 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa (d), la cantidad del haluro de titanio tetravalente o reactivo capaz de generar un haluro de titanio tetravalente in situ, o un dihaluro de alquilaluminio, utilizado, es del orden de al menos 0,01 moles a 10 moles por mol de tricloruro de titanio.
30

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la cantidad del haluro de titanio tetravalente, o reactivo capaz de generar un haluro de titanio tetravalente in situ, o un dihaluro de alquilaluminio, es de hasta 0,20 moles.

5

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactivo capaz de generar un haluro de titanio tetravalente in situ es tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono o cloro.

20

20.- Procedimiento para preparar un material que contiene tricloruro de titanio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

16 JUN. 1976

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GOMEZ ACEDOS Y IBAÑEZ

Exp. Fideicomiso L. Gueta Foralades

