



ES	(11) NUMERO	A 1
	(21) 452.300	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	9.10.76	

P.- 63.988

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
73.593	15.10.75	Luxemburgo
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION DE ALFA-OLEFINAS"		
(71) SOLICITANTE (S)		
SOLVAY & CIE		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica		
(72) INVENTOR (ES)		
Paul Baekelmans y Albert Bernard		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 La presente invención se refiere a partículas de
triclóruros de titanio utilizables para la polimerización
estereoespecífica de alfa-olefinas, a un procedimiento para
preparar estas partículas, y a un procedimiento de polimeri-
5 zación de alfa-olefinas por medio de estas partículas.

 Se conoce la polimerización estereoespecífica de
alfa-olefinas, tales como el propileno, por medio de un sis-
tema catalítico que comprende un tricloruro de titanio en
forma de partículas sólidas, y un activador constituido por
10 un compuesto organometálico, tal como el cloruro de dietil-
aluminio.

 En la patente belga 780.758, presentada el 16 de
marzo de 1972, la solicitante ha descrito partículas de tri-
15 cloruro de titanio cuyo empleo en la polimerización de al-
fa-olefinas era particularmente ventajoso. Estas partículas
se caracterizan por su estructura particular. En efecto, es-
tán constituidas por un aglomerado de micropartículas que
son en sí extremadamente porosas. Ello da como resultado
que estas partículas presentan una superficie específica y
20 una porosidad especialmente elevadas.

 Esta estructura particular lleva, en la polimeri-
zación, a rendimientos excepcionales. Por el hecho de la po-
rosidad de las partículas, la actividad catalítica es tan
elevada que se puede realizar la polimerización en condicio-
25 nes tales que los residuos catalíticos son tan bajos que no
tienen que ser eliminados. Se puede prescindir por lo tanto
del clásico tratamiento con alcohol de los polímeros obteni-
dos. Además, puesto que estas partículas tienen forma de
gruesas esferas regulares, el polímero obtenido se presenta
30 igualmente en forma de partículas esféricas regulares. Ello

1 da como resultado que tiene un peso específico aparente
elevado, y tiene una buena moldeabilidad.

5 Finalmente, cuando estas partículas se preparan
según el modo operatorio particular también descrito en la
patente belga antedicha de la Solicitante, los polímeros
obtenidos presentan una estereorregularidad muy buena y no
contienen más que una pequeña proporción de polímero amor-
fo. Para la inmensa mayoría de las aplicaciones pueden em-
plearse tal como se obtienen, sin la eliminación clásica
10 de la fracción amorfa por medio de un lavado con disolvente
caliente.

Sin embargo, las partículas de tricloruros de ti-
tanio preparadas según el modo operatorio descrito en la
patente belga antedicha tienen un inconveniente importante.
15 En efecto, se ha comprobado que, cuando se emplean en la
polimerización de propileno a temperatura relativamente ele-
vada (del orden de 70°C), el polímero obtenido ya no es una
réplica aumentada de las partículas iniciales, y se presen-
ta en forma degradada desde el punto de vista de la morfolo-
20 gía: hay muchas partículas finas, la forma de las partícu-
las es irregular, y el peso específico aparente es pequeño.
Por otro lado, es muy ventajoso efectuar la polimerización
a temperatura relativamente alta para optimizar la producti-
vidad de las instalaciones de polimerización.

25 La solicitante ha encontrado ahora partículas de
tricloruros de titanio que muestran todas las ventajas de
las partículas preparadas según la patente belga antedicha,
y que, además, no presentan ya el inconveniente de dar polí-
mero de morfología mediocre cuando la temperatura de polime-
30 rización es relativamente elevada.

1 La presente invención se refiere, por lo tanto,
a partículas de tricloruro de titanio utilizables para la
polimerización estereoespecífica de alfa-olefinas, secadas
hasta que su contenido de líquido es inferior a 1% en peso,
5 con relación al peso de tricloruro de titanio presente en
las partículas.

 La solicitante ha comprobado, en efecto, que cuan
do las partículas se secan hasta que el contenido de líqui-
do es inferior al límite que se acaba de especificar, se
10 produce un fenómeno de endurecimiento o temple. Cuando el
secado se efectúa en condiciones que no conducen a conteni-
dos de líquido tan bajos, se observa el inconveniente cita-
do anteriormente en relación con la polimerización a tempe-
ratura relativamente elevada. Por el contrario, cuando el
15 secado se efectúa de modo que se obtiene el contenido de lí-
quido antedicho, las partículas secas presentan la misma ac-
tividad catalítica, incluso una actividad ligeramente supe-
rior a las de las partículas que tienen un contenido de lí-
quido más elevado, y conducen a polímeros de excelente morfo-
20 logía, incluso cuando se polimerizan a temperatura relativa-
mente elevada.

 Preferiblemente, las partículas se secan hasta
que su contenido de líquido es inferior a 0,5%. Los mejores
resultados se obtienen cuando el contenido de líquido de
25 las partículas secas es inferior a 0,3%. Generalmente, no
tiene interés continuar el secado cuando el contenido de lí-
quido de las partículas alcanza el 0,01%, porque no se ob-
serva una mejora importante en sus propiedades.

 Las partículas de tricloruros de titanio según la
30 invención pueden estar asociadas, antes del secado, a cual-

1 quier compuesto, o mezcla de compuestos, que sea líquido
en las condiciones normales de temperatura y presión. Este
compuesto puede ser, por ejemplo, tetracloruro de titanio
que ha servido para la preparación del tricloruro, o inclu
5 so un ácido o una base de Lewis empleados para tratar el
tricloruro. Sin embargo, la solicitante prefiere que el lí
quido asociado a las partículas de tricloruro de titanio
sometidas al secado esté seleccionado entre los hidrocarbu
ros alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, y sus mezclas,
10 que sean líquidos en condiciones normales de temperatura y
presión. Los mejores resultados se obtienen con hidrocarbu
ros alifáticos y cicloalifáticos que comprenden de 3 a 12
átomos de carbono, siendo el hexano de calidad técnica el
más corrientemente empleado. Otros ejemplos de hidrocarbu
15 ros empleados son el pentano, heptano, octano, ciclohexano,
benceno, tolueno y los xilenos.

Las partículas de tricloruro de titanio sometidas
al secado van asociadas en general a al menos 1% de líqui
do, con relación al peso de tricloruro de titanio ($TiCl_3$)
20 presente en las partículas. Preferiblemente, la cantidad de
líquido es al menos de 2%. Los mejores resultados se obtie
nen cuando es de al menos 5%.

Las condiciones de trabajo en las que se efectúa
el secado de las partículas de tricloruro de titanio se pre
25 cisan a continuación. Se ha comprobado que la elección de
estas condiciones de trabajo puede contribuir a reforzar el
fenómeno de endurecimiento citado antes, y por lo tanto a
conferir al polímero una morfología aún mejorada.

La temperatura de secado es, en general, inferior
30 a 90°C. Los secados efectuados a una temperatura superior a

1 90°C producen, en efecto, partículas cuya actividad de po-
limerización es menos elevada que la observada con partícu-
las secadas a temperaturas más bajas. Por otro lado, las
temperaturas de secado inferiores a 20°C son poco prácti-
5 cas porque alargan exageradamente la duración del secado.

Preferiblemente, las partículas se secan a una
temperatura comprendida entre 50 y 80°C. Los mejores resul-
tados se obtienen cuando la temperatura está comprendida
entre 60 y 75°C.

10 La duración del secado depende, no sólo de la
temperatura, sino también de otras muchas condiciones de
trabajo. De cualquier modo, el secado se prosigue hasta
que el contenido de líquido de las partículas sea inferior
al límite citado antes. El contenido de líquido de las par-
15 tículas puede determinarse por diferencia, calentando una
muestra de las partículas a alta temperatura, por ejemplo
hasta que su peso permanece constante. En general, la dura-
ción del secado está comprendida entre 15 minutos y 48 ho-
ras, y preferiblemente entre 30 minutos y 6 horas. Si todas
20 las demás condiciones permanecen constantes, la duración
del secado es generalmente tanto más corta cuanto más alta
es la temperatura.

La presión bajo la que se mantienen las partícu-
las durante el secado no es crítica, siempre que sea infe-
rior a la presión de saturación del líquido asociado a las
25 partículas. En general, se trabaja a presión atmosférica o
a presión reducida. Puede ser ventajoso trabajar a presión
reducida (del orden de una fracción de Torr) cuando la tem-
peratura de secado es baja, próxima a la temperatura ambien-
30 te por ejemplo, para acelerar la eliminación del líquido so

1 brante.

5 El secado de las partículas puede realizarse por barrido por medio de un gas inerte. Para ello se elige preferiblemente el nitrógeno. Este gas inerte debe ser desprovisto de cualquier sustancia susceptible de inhibir las propiedades catalíticas del tricloruro de titanio, tales como el monóxido de carbono y el oxígeno. El gas inerte puede calentarse, para aportar la totalidad o parte de las calorías necesarias para el secado.

10 El secado de las partículas de tricloruros de titanio según la invención puede realizarse en cualquier equipo conveniente para esta operación, por ejemplo en secadores de lecho móvil, tales como los secadores de bandejas, de tambor giratorio, neumáticos, de tipo túnel, etc. Se pueden emplear también secadores de lecho fijo recorrido por un gas inerte. Sin embargo, se prefiere realizar el secado en lecho flúido. En este caso, el gas de fluidización es un gas inerte tal como se ha definido antes. Finalmente, el secado puede efectuarse de modo continuo o discontinuo.

15 20 Las partículas sometidas a secado pueden emplearse en forma de una suspensión más o menos concentrada en el líquido al que están asociadas. En este caso, y al comienzo del secado, el líquido que forma la fase líquida de la suspensión se evapora en primer lugar, antes de comenzar el secado propiamente dicho. Así, se pueden inyectar las partículas en suspensión en un hidrocarburo líquido en un lecho flúido.

25 30 Sin embargo, se prefiere, por razones económicas, que las partículas no lleven asociada una cantidad demasiado grande de líquido, cuya evaporación necesitaría muchas

1 calorías. Preferiblemente, la cantidad de líquido asociada
a las partículas no excede de la que las partículas son ca-
paces de absorber en estado pulverulento y sin que haya
formación de una fase líquida continua. Cuando se disponen
5 las partículas en forma de una suspensión, por lo tanto,
puede eliminarse ventajosamente, antes del secado, la fase
líquida sobrante, por ejemplo por filtración, centrifuga-
ción o decantación.

Las partículas de tricloruro de titanio empleadas
10 como productos de partida para preparar las partículas se-
cadas según la presente invención, pueden obtenerse por
cualquier procedimiento. Así, se pueden preparar a partir
de un complejo sólido a base de dicloruro de titanio, por
oxidorreducción con intervención de tetracloruro de tita-
15 nio; estos complejos a base de dicloruro se preparan por
reducción de tetracloruro por medio de aluminio en medio
bencénico.

No obstante, se prefiere emplear partículas obte-
nidas por reducción de tetracloruro de titanio. Esta reduc-
20 ción puede efectuarse por intervención de hidrógeno o de
metales tales como el magnesio, y preferiblemente aluminio.
Los mejores resultados se obtienen a partir de partículas
formadas por reducción de tetracloruro de titanio por medio
de un compuesto organometálico. Este puede ser, por ejemplo,
2) un compuesto organomagnésico. Sin embargo, los mejores re-
sultados se obtienen con los compuestos organoalumínicos.

Los compuestos organoalumínicos empleables prefe-
riblemente son los que contienen al menos un radical de hi-
drocarburo fijado directamente al átomo de aluminio. Son
30 ejemplos de compuestos de este tipo los mono-, di- y trial-

1 cohilaluminios cuyos radicales alcoholo contienen de 1 a
12, y preferiblemente de 1 a 6, átomos de carbono, tales
como el trietilaluminio, los isoprenilaluminios, el hidru-
ro de diisobutilaluminio y el etoxidietilaluminio. Con los
5 compuestos de este tipo, los mejores resultados se obtienen
con los cloruros de dialcoholaluminio, y particularmente
con el cloruro de dietilaluminio.

La reducción del tetracloruro de titanio por me-
dio de un compuesto organoaluminico puede realizarse venta-
10 josamente en las condiciones de trabajo descritas en la pa-
tente belga 780.758, de la misma Solicitante. Habitualmen-
te, el método de preparación implica el empleo, particular-
mente para los lavados, de un diluyente orgánico de la mis-
ma especie que los líquidos preferidos como asociados a las
15 partículas de tricloruro de titanio sometidas al secado se-
gún la presente invención que se han definido antes. Por
lo tanto, las partículas obtenidas contienen un líquido si-
milar tras su preparación.

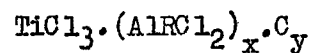
Son partículas de tricloruro de titanio particu-
20 larmente adecuadas para ser secadas según la presente inven-
ción las que se han descrito en la patente belga 780.758
de la misma Solicitante. Estas partículas que son esféricas
tienen en general un diámetro comprendido entre 5 y 100 mi-
cras, y lo más frecuentemente entre 15 y 50 micras. Están
25 constituídas por un aglomerado de micropartículas igualmen-
te esféricas que tienen un diámetro comprendido entre 0,05
y 1 micra, y lo más frecuentemente entre 0,1 y 0,3 micras.
Como se ha dicho, estas partículas tienen una morfología
particular en el sentido de que las partículas son extrema-
30 damente porosas. De aquí que las partículas presentan una

1 superficie específica, medida por el método B.E.T. basado
en la adsorción de nitrógeno, superior a $75 \text{ m}^2/\text{g}$, y lo más
frecuente comprendida entre 100 y $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Al mismo tiem-
po, las partículas poseen un volumen de poros interno supe-
5 rior a $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$, y las más de las veces comprendido entre
 $0,20$ y $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$. La porosidad interna de las partículas
puede medirse combinando el método de la adsorción de ni-
trógeno con el de la penetración de mercurio. La porosidad
de las micropartículas se pone de manifiesto por el valor
10 elevado del volumen de poros medido en las partículas y
que corresponde a los poros de menos de 200 \AA de diámetro.
Este volumen de poros es superior a $0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$, y las más
de las veces está comprendido entre $0,19$ y $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$. El
peso específico aparente (medido por apelmazamiento sin pre-
15 sión) de estas partículas está comprendido usualmente entre
 $0,6$ y $1,2 \text{ kg}/\text{dm}^3$.

La Solicitante ha descrito también en la patente
belga 780.758 un método particular de preparación de las
partículas definidas en el párrafo anterior. Este método im-
20 plica la reducción de tetracloruro de titanio por medio de
un reductor, que es preferiblemente un cloruro de dialcohol
aluminio cuyas cadenas de alcoholo comprenden de 2 a 6 áto-
mos de carbono, en condiciones suaves. Después se efectúa
un tratamiento por medio de un agente formador de complejos.
25 que se elige preferiblemente entre los compuestos orgánicos
que comprenden uno o varios átomos o grupos con uno o va-
rios pares de electrones libres, susceptibles de asegurar
la coordinación con los átomos de titanio o de aluminio pre-
sentes en los halogenuros de titanio o de aluminio. Los
30 agentes formadores de complejos preferidos son éteres alifá

1 ticos cuyos radicales alifáticos comprenden de 4 a 6 átomos de carbono. Finalmente, se efectúa un tratamiento por medio de tetracloruro de titanio, y se lavan las partículas con diluyentes tales como los definidos anteriormente.

5 Las partículas preparadas según este modo operativo y eligiendo las condiciones preferidas tienen la fórmula



10 donde R es un radical alcohilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, C es un agente formador de complejos tal como se ha definido anteriormente, x es un número cualquiera inferior a 0,20, e y es un número cualquiera superior a 0,009 y en general inferior a 0,20.

15 Como variante del modo de trabajo descrito antes, se puede también efectuar sólo el tratamiento por medio de agente formador de complejos, o por medio sólo de tetracloruro, o incluso efectuar los dos simultáneamente. También se puede sustituir el tetracloruro de titanio por un equivalente químico, tal como tetracloruros de vanadio, de silicio o de carbono. Sin embargo, los resultados obtenidos con estas variantes son menos ventajosos que los obtenidos con el método descrito en la patente belga antedicha. En efecto, estas variantes no conducen en general a partículas con una morfología tan regular, ni una porosidad interna tan

20 elevada, como el modo operativo preferido. De aquí que la actividad catalítica de estas partículas es menos elevada, y peor la morfología del polímero obtenido. Además, estas variantes producen tricloruro que contiene cantidades relativamente importantes de cloruros de aluminio. Por ello, las

25 partículas llevan a catalizadores menos estereoespecíficos.

30

1 Las partículas de tricloruro de titanio sometidas
al secado no están constituidas exclusivamente por el com-
puesto de fórmula química $TiCl_3$. En general, este compues-
to va asociado, en forma de disolución sólida, co-cristali-
5 zado, o formando un complejo, con otros compuestos que pro-
ceden en general de la preparación del tricloruro. En gene-
ral, estos otros compuestos no pueden eliminarse por un la-
vado con los hidrocarburos que van asociados preferiblemen-
te a las partículas sometidas a secado. En la mayoría de
10 los casos, las partículas contienen al menos 50% en peso
de $TiCl_3$ con relación al peso total en seco. Preferiblemen-
te, contienen al menos un 65%. Los resultados más favora-
bles se obtienen cuando contienen al menos 80%.

15 Ciertos métodos de preparación de las partículas
de tricloruro de titanio conducen a partículas perfectamen-
te secas. No obstante, estas partículas pueden secarse se-
gún la invención después de haber sido impregnadas previa-
mente con un líquido conveniente, y preferiblemente los hi-
drocarburos descritos antes.

20 Las partículas según la invención no se distin-
guen en general, desde el punto de vista de su estructura,
de las partículas empleadas para prepararlas. Así pues,
cuando se preparan a partir de partículas esféricas consti-
tuídas por un aglomerado de micropartículas esféricas ex-
25 tremadamente porosas, tienen sensiblemente la misma estruc-
tura, las mismas dimensiones y las mismas formas que las
partículas de partida. Por ello, se caracterizan también
por la misma superficie específica elevada, unida al mismo
volumen de poros elevado. Todo cuanto se ha dicho con rela-
30 ción a estas partículas de partida es válido para las par-

1 tículas según la invención a las que conducen.

Igualmente, las partículas de tricloruro de tita-
nio según la invención contienen al menos 50% en peso de
TiCl₃ con relación al peso total en seco. Preferiblemente,
5 contienen al menos 65%. Los resultados más favorables se
obtienen cuando contienen al menos 80%.

Una vez secadas, y preferiblemente después de
que su temperatura ha descendido de nuevo a menos de 30°C,
las partículas según la invención pueden volver a ponerse
10 inmediatamente en contacto con un líquido, y particularmen-
te con un hidrocarburo, tal como los que van asociados a
ellas antes del secado, y que también son utilizables como
diluyentes en la polimerización en suspensión. Las partícu-
las según la invención pueden someterse también a un trata-
15 miento de preactivación, y eventualmente de prepolimeriza-
ción, tal como el descrito en la patente belga 803.875, pre-
sentada el 22 de agosto de 1973 por la misma Solicitante,
y almacenarse bajo hexano durante períodos largos sin per-
der sus cualidades.

20 Para la polimerización, las partículas de tricloro-
ruro de titanio según la invención se emplean conjuntamente
con un activador elegido entre los compuestos organometáli-
cos de los metales de los grupos Ia, IIa, IIb y IIIb del
Sistema Periódico, y preferiblemente entre los compuestos
25 de fórmula AlR'_mX_{3-m} , donde -R' es un radical de hidrocar-
buro que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, y preferible-
mente de 1 a 12 átomos de carbono, elegido entre los radica-
les alcohilo, arilo, arilalcohilo, alcohilarilo y cicloalco-
hilo, obteniéndose los mejores resultados cuando R' está
30 elegido entre los radicales alcohilo que contienen de 2 a 6

1 átomos de carbono; X es un halógeno elegido entre el flúor,
cloro, bromo y yodo, obteniéndose los mejores resultados
cuando X es cloro; m es un número cualquiera tal que
5 $0 < m \leq 3$, y preferiblemente tal que $1,5 \leq m \leq 2,5$, obte-
niéndose los mejores resultados cuando m es igual a 2.

El cloruro de dietilaluminio ($AlEt_2Cl$) asegura una actividad y una estereoespecificidad máximas del sistema catalítico.

10 Los sistemas catalíticos así definidos se aplican a la polimerización de olefinas de insaturación terminal cuya molécula contiene de 2 a 18, y preferiblemente de 2 a 6, átomos de carbono, tales como etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, los metilbutenos, hexeno-1, 3- y 4-me-
15 tilpenteno-1 y vinilciclohexeno. Son particularmente interesantes para la polimerización estereoespecífica de propileno, buteno-1 y de 4-metilpenteno-1 a polímeros cristalinos, muy isotácticos. Se aplican también a la copolimerización de estas alfa-olefinas entre sí y con diolefinas que comprenden de 4 a 18 átomos de carbono. Preferiblemente,
20 las diolefinas son diolefinas alifáticas no conjugadas tales como hexadieno-1,4, diolefinas monocíclicas no conjugadas, tales como 4-vinilciclohexeno, diolefinas alicíclicas que tienen un puente endocíclico, tales como dicitlopentadieno, metilen- y etilen-norborneno, y diolefinas
25 alifáticas conjugadas tales como el butadieno o isopreno.

Se aplican también a la fabricación de copolímeros denominados de bloque, que se forman a partir de alfa-olefinas y diolefinas. Estos copolímeros de bloque constan de segmentos de cadenas sucesivos de longitudes variables; cada segmento consiste en un homopolímero de una
30

1 alfa-olefina, o en un copolímero estadístico que comprende una alfa-olefina y al menos un comonomero elegido entre las alfa-olefinas y las diolefinas. Las alfa-olefinas y las diolefinas se escogen entre las citadas anteriormente.

5 Las partículas según la invención son especialmente convenientes para la fabricación de homopolímeros de propileno, y de copolímeros que contienen en total al menos 50% en peso de propileno, y preferiblemente 75% en peso de propileno.

10 La polimerización puede efectuarse por cualquier procedimiento conocido: en disolución o en suspensión en un disolvente o un diluyente de hidrocarburo, que preferiblemente se selecciona entre los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como el butano, pentano, hexano, 15 heptano, ciclohexano, metilciclohexano, o sus mezclas. También se puede efectuar la polimerización en el monómero o uno de los monómeros mantenido en estado líquido, o incluso en fase gaseosa.

20 La temperatura de polimerización se elige generalmente entre 20 y 200°C, y preferiblemente, si se trabaja en suspensión, entre 50 y 80°C, obteniéndose los mejores resultados entre 65 y 75°C. La presión se selecciona en general entre la presión atmosférica y 50 atmósferas, y preferiblemente entre 10 y 30 atmósferas. Esta presión es, naturalmente, función de la temperatura empleada.

25 La polimerización puede efectuarse de modo continuo o discontinuo.

30 La preparación de los copolímeros denominados de bloque puede hacerse también según procedimientos conocidos. Se prefiere emplear un procedimiento en dos etapas que con-

1 siste en polimerizar una alfa-olefina, generalmente propi-
leno, según el método descrito antes para la homopolimeri-
zación. Después se polimeriza la otra alfa-olefina y/o dio-
lefinas, generalmente etileno, en presencia de la cadena de
5 homopolímero aún activo. Esta segunda polimerización puede
hacerse después de haber separado completa o parcialmente
el monómero que no ha reaccionado en el curso de la prime-
ra etapa.

10 El compuesto organometálico y las partículas pue-
den añadirse por separado al medio de polimerización. Tam-
bién se puede ponerlos en contacto, a una temperatura com-
prendida entre -40 y 80°C , durante un tiempo que puede ir
hasta 2 horas, antes de introducirlos en el reactor de po-
limerización.

15 La cantidad total de compuesto organometálico em-
pleada no es crítica; en general es superior a $0,1$ mmoles
por litro de diluyente, de monómero líquido, o de volumen
de reactor, y preferiblemente superior a 1 mmol por litro.

20 La cantidad de partículas empleada se determina
en función de su contenido de TiCl_3 . En general se escoge
de modo que la concentración del medio de polimerización
sea superior a $0,01$ mmoles de TiCl_3 por litro de diluyente,
de monómero líquido o de volumen de reactor, y preferible-
mente superior a $0,2$ mmoles por litro.

25 La relación de la cantidad de compuesto organome-
tálico a la de partículas no es tampoco crítica. Generalmen-
te se escoge de modo que la relación molar compuesto organo-
metálico/ TiCl_3 presente en las partículas esté comprendida
entre $0,5$ y 20 , y preferiblemente entre 1 y 15 . Los mejores
30 resultados se obtienen cuando la relación molar está com-

1 prendida entre 2 y 10.

El peso molecular de los polímeros fabricados según el procedimiento de la invención puede regularse por adición al medio de polimerización de uno o varios agentes de regulación del peso molecular, como hidrógeno, dietil-
5 zinc, alcoholes, éteres y halogenuros de alcohol.

También es posible añadir al medio de polimerización un agente formador de complejos del mismo tipo que los utilizables en la preparación de las partículas según el método descrito en la patente belga 780.758.
10

La estereoespecificidad y la actividad de las partículas según la invención son al menos tan elevadas como la de los complejos catalíticos descritos en la patente belga 780.758, y frecuentemente más elevadas, cuando se preparan a partir de estos últimos. Así, en la homopolimerización de propileno, la proporción de polipropileno amorfo, evaluada midiendo el peso de polipropileno soluble en el disolvente inerte de polimerización y de lavado, con relación al polipropileno total fabricado en la polimerización, es casi siempre inferior a 3%. En cuanto a la actividad, expresada en g de polipropileno insoluble por hora y por g de $TiCl_3$ contenido en las partículas, alcanza fácilmente 2500 g de polipropileno insoluble cuando la homopolimerización se realiza a alrededor de 70°C en suspensión en hexano.
15
20

Finalmente, las partículas según la invención permiten obtener, de modo sorprendente, polímeros de pesos específicos aparentes algo más altos, siendo iguales las demás condiciones, que los de los polímeros obtenidos con intervención de complejos catalíticos que no se han secado según la invención. Estos pesos específicos aparentes muy ele
25
30

1 vados son ventajosos desde el punto de vista de las reduc-
ciones de las dimensiones de las instalaciones de polimeri-
zación y de las áreas de almacenamiento que permiten. Ade-
más, la distribución granulométrica, muy estrecha, de los
5 polvos de polímero, y el diámetro medio, muy elevado, de
las partículas, combinadas con este peso específico aparen-
te elevado, facilitan en grado apreciable las operaciones
de secado del polímero y su empleo ulterior en los sistemas
corrientes de moldeo.

10 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la
invención sin limitar su alcance.

Ejemplo 1

A- Preparación de las partículas de partida

En un reactor de 500 ml, equipado con un agita-
15 dor de paletas que giran a 140 rpm, se introducen, bajo at-
mósfera de nitrógeno, 120 ml de hexano seco y 30 ml de
 $TiCl_4$ puro. Esta disolución de hexano- $TiCl_4$ se enfría a
1 (± 1) $^{\circ}C$. En 4,5 h se le añade una disolución constituida
por 90 ml de hexano y 34,2 ml de $AlEt_2Cl$ y se mantiene la
20 temperatura a 1 (± 1) $^{\circ}C$ en el reactor.

Tras la adición de la disolución de $AlEt_2Cl$ -hexa-
no, el medio de reacción, constituido por una suspensión de
partículas finas, se mantiene en agitación a 1 (± 1) $^{\circ}C$ duran-
te 15 min, y después se lleva en 1 h a 23 $^{\circ}C$, y se mantiene
25 1 h a esta temperatura, y después se lleva, en 1 h, a alre-
dedor de 65 $^{\circ}C$. El medio se mantiene en agitación durante
2 h a 65 $^{\circ}C$.

La fase líquida se separa entonces del sólido por
filtración, y el producto sólido, llamado "sólido reducido",
30 se lava 5 veces con 100 ml de hexano seco, poniendo de nuevo

1 el sólido en suspensión en cada lavado.

El "sólido reducido" se pone en suspensión en 300 ml de diluyente (hexano) y se le añaden 48,5 ml de éter di-
-isoamílico (EDIA). La suspensión se agita durante 1 h a
5 35°C. Después, el sólido obtenido, llamado "sólido tratado", se separa de la fase líquida.

El "sólido tratado" se pone en suspensión en una proporción de 47 g en 95 ml de hexano y 25 ml de $TiCl_4$ con-
tenidos en un reactor de vidrio de 500 ml y con tres sali-
10 das tubulares, equipado con una doble pared para la circu- lación de agua, con una placa sinterizada, con un tubo late- ral para la filtración y un agitador de dos paletas, y la suspensión se mantiene en agitación a 70°C durante 2 h. La fase líquida se elimina después por filtración y el sólido
15 obtenido se lava 4 veces con 100 ml de hexano a 70°C.

B- Secado

El secado del sólido lavado se efectúa sobre la torta procedente del último lavado con hexano y que contie-
ne alrededor de 200 ml de hexano/kg, por medio de una co-
20 rriente de nitrógeno enviada a la base del reactor con un caudal de 300 l/h, y distribuida a través de la placa fritada a una temperatura de alrededor de 25°C. La temperatura de la doble pared es de unos 70°C. Al cabo de 10 minutos se observa la fluidización de las partículas.

25 El secado de las partículas se continúa después durante 4 horas a 70°C, con el mismo caudal de nitrógeno. A la salida del tratamiento se obtiene un sólido que contie-
ne 861 g de $TiCl_3$, 6,9 g de aluminio, 106 g de EDIA y 1,9 g de hexano por kg.

30 C - Polimerización de propileno con ayuda de las partículas secas.

1 En un autoclave de acero inoxidable de 5 litros,
purgado varias veces con nitrógeno, se introduce 1 litro
de hexano seco y purificado. Se introducen después, sucesi-
vamente, 240 mg de AlEt_2Cl (en forma de una disolución en
5 hexano en proporción de 200 g/l) y 58 mg de partículas se-
cas, o sea alrededor de 50 mg de TiCl_3 . La relación molar
 $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ es de alrededor de 6,2.

El autoclave se calienta a 70°C y se pone de nue-
vo a presión atmosférica por medio de una desgasificación
10 lenta. Después, se hace en él una presión absoluta de hidró-
geno de 0,20 kg/cm^2 ; luego se introduce propileno en el au-
toclave hasta alcanzar una presión total de 12,7 kg/cm^2 a
la temperatura considerada. Esta presión se mantiene cons-
tante durante la polimerización introduciendo propileno ga-
15 seoso.

Al cabo de 3 h se interrumpe la polimerización por
eliminación del propileno.

El contenido del autoclave se vierte sobre un fil-
tro Büchner, se enjuaga tres veces con 0,5 l de hexano, y
20 se seca a presión reducida a 50°C. Se recogen 296 g de poli-
propileno (PP) insoluble en hexano.

En el hexano de polimerización y de lavado se en-
cuentran 12,4 g de polímero soluble, lo que corresponde a
4,2%.

25 La actividad catalítica es, por lo tanto, de 1978
de polipropileno/h x g de TiCl_3 , y la productividad 5103 g
de polipropileno/g de partículas.

El peso específico aparente (PEA) de la fracción
de polipropileno insoluble es de 0,424 kg/dm^3 . Este polipro-
30 pileno se presenta en forma de granos regulares y lisos de

1 granulometría muy estrecha.

Ejemplo 2

5 Se preparan partículas secas del mismo modo que en el ejemplo 1, con el mismo caudal de nitrógeno pero durante 3 horas a 90°C.

El sólido obtenido contiene 841 g de $TiCl_3$, 2,7 g de aluminio, 43 g de EDIA y alrededor de 0,1 g de hexano por kg.

10 Un ensayo de polimerización de propileno, efectuado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero con 105 mg de partículas secadas a 90°C, permite obtener 405 g de polipropileno insoluble en hexano.

En el hexano de polimerización y de lavado se encuentran 5,3 g de polímero soluble, o sea 1,3%.

15 Por lo tanto, la actividad catalítica es de 1531 g de polipropileno/h x g de $TiCl_3$ y la productividad de 3850 g de polipropileno/g de partículas.

El PSA de la fracción de polipropileno insoluble es de 0,443 kg/dm³.

20 Ejemplo 3

Ensayo a)

Partículas preparadas como en el ejemplo 1 (A) se secan bajo un vacío de 2 Torr durante 90 minutos a 25°C.

25 El sólido obtenido contiene 815 g de $TiCl_3$, 108 g de EDIA, 6,7 g de aluminio y unos 7,9 g de hexano, por kg.

Se efectúa un ensayo de polimerización de propileno en las condiciones generales descritas en el ejemplo 1 (C), siendo las condiciones particulares las siguientes:

30 - cantidad de partículas secas empleadas: 73 mg (es decir, unos 59 mg de $TiCl_3$),

1 - relación molar $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$: 5,2.
Se recogen 368 g de PP insoluble en hexano.
En el hexano de polimerización y de lavado se en
cuentran 28,3 g de polímero soluble, es decir 7,7%.

5 La actividad catalítica es, por lo tanto, de
2065 g de PP/h x g de TiCl_3 y la productividad de 5048 g
de PP/g de partículas.

El PSA de la fracción de polipropileno insolubles
es de $0,322 \text{ kg/dm}^3$.

10 Se comprueba, pues, la disminución de PSA que se
manifiesta cuando el contenido de líquido de las partículas
secas es relativamente más alto.

Ensayo b)

15 Un secado suplementario de estas partículas bajo
un vacío mayor (0,1 Torr) durante 2 horas a 25°C , conduce
a partículas cuyo contenido de hexano es de sólo 0,3 g/kg.

Un nuevo ensayo de polimerización realizado con
estas últimas (relación molar $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$) en condiciones
iguales a las del ejemplo 1 (C), permite obtener 360 g de
20 PP insoluble en hexano (4,8% de polímero soluble solamente).

La actividad catalítica es de 2131 g de PP/h x g
de TiCl_3 y la productividad de 5210 g de PP/g de partículas.

25 El PSA de la fracción de polipropileno insoluble
es de $0,404 \text{ kg/dm}^3$, es decir netamente superior al del poli
propileno obtenido en presencia de las partículas del Ensa-
yo a).

Ejemplo 4R

Este ejemplo se da como comparación.

30 Se preparan partículas según el ejemplo 1 (A). No
se procede, sin embargo, al secado indicado en el ejemplo

1 1 (B), sino que sólo se escurre la torta procedente del último lavado con hexano, hasta que la moldeabilidad del sólido sea suficiente y su contenido de hexano haya pasado a 40 g/kg.

5 El PSA de la fracción de polipropileno insoluble en hexano, recogida tras un ensayo de polimerización efectuado como se indica en el ejemplo 1 (C), es sólo de 0,287 kg/dm³. La morfología de los gránulos de este polímero es muy mediocre, estando los gránulos resquebrajados hasta su centro.

10

15 REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueve que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento de polimerización de alfaolefinas en presencia de un sistema catalítico que comprende un compuesto organometálico de metales de los grupos Ia, IIa, I Ib y IIIb del Sistema Periódico y partículas de tricloruro de titanio, caracterizado por emplear partículas de tricloruro de titanio que se han secado hasta que su contenido de líquido es inferior a 1% en peso con relación al

30

1 peso de tricloruro de titanio presente en las partículas.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por emplear partículas de tricloruro de titanio que se han secado hasta que su contenido de líquido es inferior a 0,5%.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por emplear partículas de tricloruro de titanio que se han secado hasta que su contenido de líquido es inferior a 0,3%;

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por emplear partículas obtenidas a partir de partículas de tricloruro de titanio asociadas a un líquido elegido entre los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y sus mezclas.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el líquido está elegido entre los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos que contienen de 3 a 12 átomos de carbono, y sus mezclas.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el líquido es hexano técnico.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por emplear partículas secadas a una temperatura inferior a 90°C.

8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por emplear partículas secadas durante un tiempo comprendido entre 15 minutos y 48 horas.

9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado por emplear partículas de forma esférica y constituidas por un aglomerado de

1 micropartículas que son a su vez esféricas y que son porosas.

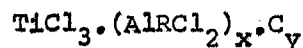
5 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque el diámetro de las partículas está comprendido entre 5 y 100 micras y porque el diámetro de las micropartículas está comprendido entre 0,05 y 1 micra.

10 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9ª y 10ª, caracterizado porque el peso específico aparente de las partículas está comprendido entre 0,6 y 1,2 kg/cm³.

10 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 11ª, caracterizado porque la superficie específica de las partículas es superior a 75 m²/g y su volumen de poros interno es superior a 0,15 cm³/g.

15 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque el diámetro de las partículas está comprendido entre 15 y 50 micras, porque el diámetro de las micropartículas está comprendido entre 0,1 y 0,3 micras, porque la superficie específica de las partículas está comprendida entre 100 y 250 m²/g, y porque el volumen de poros interno de las partículas está comprendido entre 0,15 y 0,35 cm³/g.

20 14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 13ª, caracterizado porque la composición química de las partículas corresponde a la fórmula



30 donde R es un radical alcohilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, C es un agente formador de complejos elegido entre los compuestos orgánicos que contienen al menos un átomo o grupo que presenta al menos un par de electrones libres susceptibles de asegurar la coordinación con el titanio y el

1 aluminio, x es un número cualquiera inferior a 0,20 e y es un número cualquiera superior a 0,009.

15^a.- Un procedimiento de polimerización de alfa-olefinas.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

10 MADRID, 05.ENE.1977

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

15

20

25

30