

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪ NUMERO 454.094	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 9-12-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.706
F 4094-K108
(Sanseki)/MS

⑥① PRIORIDADES:		
⑥② NUMERO	⑥③ FECHA	⑥④ PAIS
146301/75	10-12-75	Japón
⑥⑤ FECHA DE PUBLICIDAD	⑥⑥ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥⑦ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
⑥⑧ TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR O COPCLIMERIZAR ALFAOLEFINAS"		
⑥⑨ SOLICITANTE (S)		
MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón		
⑥⑩ INVENTOR (ES)		
Yoshihisa Ushida, Kiyoshi Odawara, Norio Kashiwa, Akinori Toyota y Syuji Minami		
⑥⑪ TITULAR (ES)		
⑥⑫ REPRESENTANTE		
DONA ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para
polimerizar una alfa-olefina que tiene al menos 3 átomos de
carbono, que puede dar polímeros o copolímeros altamente es
tereorregulares de las alfa-olefinas, con altos rendimien-
5 tos. Además, la invención se refiere a un catalizador ade-
cuado para uso en el procedimiento anterior, que es fácil
de preparar usando cantidades reducidas de reactivos que
pueden disminuir marcadamente las cantidades de subproduc-
tos, cuya eliminación es problemática; y también a un proce-
10 dimiento para preparar el catalizador.

 Se han hecho hasta ahora varias sugerencias refe-
rentes a un catalizador de polimerización de alfa-olefinas
constituido por un compuesto organometálico, tal como un
compuesto de organoaluminio, y un componente de titanio,
15 soportado sobre un compuesto de magnesio que contiene haló-
geno, y a un procedimiento de polimerización empleando este
catalizador. En algunas de estas propuestas, se emplean és-
teres de ácidos orgánicos o compuestos organometálicos, en
un conjunto específico de condiciones, para preparar el com-
20 ponente de titanio del catalizador. Por ejemplo, en la Soli-
citud de Patente Británica 42727/73 se expone una de estas
propuestas, que describe un catalizador adecuado para la po-
limerización de etileno o la copolimerización de etileno
con una cantidad secundaria de una olefina que contiene al
25 menos 3 átomos de carbono. En esta patente, el componente
de titanio del catalizador se prepara tratando un compuesto
que contiene magnesio con un éster de ácido orgánico, hacien-
do reaccionar el producto tratado con un compuesto organome-
tálico, y haciendo reaccionar después el producto de reac-
30 ción resultante con un compuesto de titanio. En la patente

1 se indica que la reacción entre el producto de reacción anterior y el compuesto de titanio puede efectuarse en condiciones de pulverización mecánica, pero no se describe en absoluto que el tratamiento del compuesto de magnesio que contiene halógeno con el éster de ácido orgánico se efectúe en
5 condiciones de co-pulverización mecánica. Además, la patente no dice nada sobre el empleo del componente de titanio del catalizador resultante en la polimerización de olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbono, o la copolimerización de olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbono
10 con una proporción minoritaria de etileno.

La Publicación de patente japonesa, abierta a inspección pública, Nº 126590/75, describe un catalizador adecuado para la polimerización o copolimerización de olefinas
15 que tienen al menos 3 átomos de carbono, en el que se usa, como componente de titanio del catalizador, un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar un producto co-pulverizado mecánicamente de un compuesto de magnesio que contiene halógeno, y un éster de ácido orgánico, con un compuesto de titanio. Sin embargo, en esta Publicación no se describe en modo alguno que el producto pulverizado se trate previamente con el compuesto organometálico antes de la reacción del producto co-pulverizado mecánicamente con el compuesto de titanio, y el producto tratado se hace reaccionar
20 con el compuesto de titanio.
25

La preparación de catalizadores en estas propuestas anteriores es considerablemente complicada, y para obtener catalizadores con buena reproducibilidad de su calidad, las cantidades de reaccionantes usadas para la preparación del catalizador han de ser considerablemente grandes. Como
30

1 resultado, aumenten las cantidades de los reaccionantes con-
sumidas para la formación de subproductos. Por consiguiente,
el procedimiento es económicamente desventajoso, y se re-
quieren operaciones y dispositivos adicionales para el tra-
5 tamiento posterior de los subproductos, que han de eliminar
se sin causar contaminación. En la presente invención se
han hecho amplias investigaciones con vistas a proporcionar
catalizadores que puedan dar polímeros o copolímeros alta-
mente estereorregulares de alfa-olefinas que tienen al me-
10 nos 3 átomos de carbono con altos rendimientos, y un proce-
dimiento perfeccionado para polimerizar alfa-olefinas que
tienen al menos 3 átomos de carbono.

Como resultado, se ha encontrado en la invención
que una composición de catalizador comprende (A) un compo-
15 nente de titanio soportado sobre un compuesto de magnesio
que contiene halógeno, que comprende un producto sólido de
reacción obtenido por pretratamiento de un producto copulve-
rizado mecánicamente de un compuesto de magnesio que contie-
ne halógeno y un éster de ácido orgánico, con un compuesto
20 organometálico de un metal de los Grupos I a III del Siste-
ma periódico, y reacción posterior del producto sólido con
un compuesto de titanio en ausencia de pulverización mecáni-
ca, y (B) un compuesto organometálico, muestra una activi-
dad catalítica superior en la polimerización de alfa-olefi-
25 nas que tienen al menos 3 átomos de carbono. Se ha encontra-
do también que, como resultado del uso de este catalizador,
pueden obtenerse con altos rendimientos polímeros o copolí-
meros altamente estereorregulares de alfa-olefinas que tie-
nen al menos 3 átomos de carbono, y que el catalizador es
30 fácil de preparar, y como pueden reducirse las cantidades

1 de reaccionantes usados en la preparación del catalizador, las cantidades de subproductos generados durante la preparación del catalizador, que son de eliminación problemática, pueden disminuirse notablemente.

5 En la preparación de un componente de titanio del catalizador, como en la Publicación de Patente Japonesa, abierta a la inspección pública, nº 126590/75, antes citada, en la que un producto, copulverizado mecánicamente, del compuesto de magnesio que contiene halógeno y el éster de ácido orgánico, tiene que hacerse reaccionar directamente con el compuesto de titanio, puede obtenerse un catalizador de alto rendimiento que tiene depositada una mayor cantidad de titanio, poniendo en suspensión el producto copulverizado en un exceso del compuesto de titanio mantenido en estado líquido. Según este procedimiento para soportar en la fase líquida, una parte mayor del compuesto de titanio no se deposita, sino que se recubre y contamina con impurezas. El compuesto de titanio tiene que regenerarse antes de volver a usarlo, pero como no se ha encontrado ningún método económico de regeneración, este compuesto de titanio tiene que desecharse, y por lo tanto es probable que cause contaminación. Se ha encontrado, sin embargo, que un producto sólido de reacción obtenido pretratando el anterior producto copulverizado mecánicamente con una pequeña cantidad de un compuesto organometálico, y haciendo reaccionar después el producto sólido resultante con una cantidad notablemente reducida de un compuesto de titanio, sin pulverización mecánica, puede ser componente del catalizador de titanio que mostrará un rendimiento superior en la polimerización de alfa-olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbono, sin implicar

10
15
20
25
30

1 las desventajas o problemas antes citados.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbono, que puede dar polí-
5 meros o copolímeros altamente estereorregulares de las alfa-olefinas con altos rendimientos.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para preparar un componente de un catalizador de titanio de modo sencillo, sin implicar el problema de
10 eliminar los subproductos, que es útil para preparar polímeros altamente estereorregulares de alfa-olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbono; y también un catalizador para polimerizar alfa-olefinas que contienen al menos 3 átomos de carbono, que comprende el anterior componente de titanio
15 del catalizador.

En la siguiente Memoria se pondrán más de manifiesto otros objetos y ventajas de esta invención.

Según la presente invención, se proporciona un catalizador compuesto de (A) un producto sólido de reacción
20 obtenido tratando (i) un producto, copulverizado mecánicamente, de un compuesto de magnesio que contiene halógeno y un éster de ácido orgánico, con (ii) un compuesto organometálico de un metal de los Grupos I a III del Sistema Periódico, y haciendo reaccionar después el producto resultante
25 con (iii) un compuesto de titanio, en ausencia de pulverización mecánica, y (B) un compuesto organometálico de un metal de los Grupos I a III del Sistema Periódico.

La invención proporciona también un procedimiento para polimerizar alfa-olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbono, por ejemplo, polimerizar o copolimerizar alfa-
30

1 -olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbono, o copoli-
merizar alfa-olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbo-
no con no más de 50% en moles, basados en la cantidad total
de los monómeros, de etileno, en presencia del catalizador
5 anterior.

Deseablemente, el compuesto de magnesio que con-
tiene halógeno es un sólido tan anhidro como sea posible,
pero es permisible la inclusión de humedad en una cantidad
que no afecte sustancialmente al comportamiento del catali-
10 zador. Por conveniencia, se usa ventajosamente en forma de
un polvo con un diámetro medio de partícula de alrededor de
1 a alrededor de 50 micras. Pueden usarse partículas mayo-
res, porque pueden pulverizarse por el tratamiento de copul-
verización mecánica durante la preparación del componente
15 (A) del catalizador. El compuesto de magnesio que contiene
halógeno puede ser uno que contenga otros grupos, tal como
un grupo alcoxi, pero los dihalogenuros de magnesio dan los
mejores resultados. Son ejemplos el cloruro de magnesio, bro-
muro de magnesio y yoduro de magnesio, siendo el más prefe-
20 rido el cloruro de magnesio.

El producto (i) copulverizado mecánicamente puede
prepararse copulverizando un compuesto de magnesio que con-
tiene halógeno y un éster de ácido orgánico libre, o pueden
convertirse en un complejo antes de la copulverización. La
25 copulverización mecánica puede efectuarse en ausencia sus-
tancial de oxígeno o agua, usando por ejemplo, un molino de
bolas, un molino vibratorio, o un molino de martillos. El
tiempo de pulverización, aunque difiere de un aparato a otro,
es de alrededor de 1 hora a 10 días, por ejemplo. La pulve-
30 rización puede efectuarse a temperatura ambiente, y no es

1 particularmente necesario calentar ni enfriar el sistema de
pulverización. Si hay exotermicidad intensa, puede ser ade-
cuado enfriar. La temperatura es, por ejemplo, de alrededor
de 0 a alrededor de 100°C. Preferiblemente, la pulverización
5 se efectúa hasta que el compuesto de magnesio que contiene
halógeno alcanza una superficie específica de al menos 3
m²/g, preferiblemente al menos 30 m²/g. Usualmente, la pul-
verización se efectúa en una sola operación, pero puede efect-
tuarse en una multiplicidad de operaciones. Es posible, por
10 ejemplo, copulverizar primero el compuesto de magnesio que
contiene halógeno y auxiliares de pulverización que se des-
cribirán más adelante, añadir después el éster de ácido or-
gánico, y continuar la pulverización.

La copulverización mecánica puede efectuarse en
15 presencia de auxiliares de pulverización orgánicos o inorgá-
nicos. Los ejemplos de auxiliares de pulverización incluyen
diluyentes líquidos inertes, tales como hexano, heptano y
queroseno; diluyentes sólidos orgánicos, tales como polies-
tireno y polipropileno; y sólidos inorgánicos inertes, tales
20 como óxido de boro y óxido de silicio.

Los auxiliares de pulverización pueden usarse en
una cantidad de alrededor de 1/100 a alrededor de 1 vez el
peso del compuesto de magnesio que contiene halógeno.

La cantidad del éster de ácido orgánico usado en
25 la reacción de formación del producto pulverizado mecánica-
mente del compuesto de magnesio que contiene halógeno y el
éster de ácido orgánico es de alrededor de 0,01 a menos de
1 mol, preferiblemente alrededor de 0,1 a alrededor de 0,5
moles, por mol del compuesto de magnesio que contiene haló-
30 geno.

1 El éster orgánico empleado para formar el produc-
to copulverizado mecánicamente se selecciona preferiblemen-
te del grupo que consta de ésteres de ácido carboxílico ali-
fático, ésteres de ácido carboxílico alifático halogenado,
5 ésteres de ácido carboxílico alicíclico, y ésteres de ácido
carboxílico aromático. Las especies preferidas son los éste-
res de ácido carboxílico alifático que contienen hasta 18
átomos de carbono, los ésteres de ácido carboxílico haloge-
nado que contienen hasta 18 átomos de carbono, los ésteres
10 de ácido carboxílico alicíclico que contienen hasta 12 áto-
mos de carbono, y los ésteres de ácido carboxílico aromáti-
co que contienen hasta 20 átomos de carbono.

Son ejemplos de estos ésteres de ácido orgánico
los ésteres formados entre ácidos carboxílicos o ácidos ha-
15 locarboxílicos seleccionados del grupo que consta de ácidos
carboxílicos alifáticos, saturados o no saturados, que con-
tienen 1 a 8 átomos de carbono, especialmente 1 a 4 átomos
de carbono, y sus productos de sustitución por halógenos, y
los alcoholes o fenoles seleccionados del grupo que consta
20 de alcoholes primarios alifáticos, saturados o no saturados,
que contienen 1 a 8 átomos de carbono, especialmente 1 a 4
átomos de carbono, alcoholes alicíclicos saturados o no sa-
turados que contienen 3 a 8 átomos de carbono, y especial-
mente 5 a 6 átomos de carbono, fenoles que contienen 6 a 10
25 átomos de carbono, y especialmente 6 a 8 átomos de carbono,
y alcoholes primarios alicíclicos o aromáticos que tienen
un resto de alcohol primario alifático saturado o no satura-
do de C₁-C₄ unido a un anillo alicíclico o aromático con 3
a 10 átomos de carbono. Otros ejemplos incluyen los ésteres
30 formados entre ácidos carboxílicos alicíclicos que contienen

1 6 a 12 átomos de carbono, y especialmente 6 a 8 átomos de
carbono, y alcoholes primarios alifáticos saturados o no sa-
turados que contienen 1 a 8, y especialmente de 1 a 4, áto-
mos de carbono. Pueden citarse también los ésteres formados:
5 entre ácidos carboxílicos aromáticos que contienen 7 a 12
átomos de carbono, y especialmente 7 a 10 átomos de carbono,
y los alcoholes o fenoles seleccionados del grupo que consta
de alcoholes primarios alifáticos saturados o no satura-
dos que contienen preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono,
10 especialmente 1 a 4 átomos de carbono, fenoles que contie-
nen 6 a 10 átomos de carbono, y especialmente 6 a 8 átomos
de carbono, y alcoholes primarios alicíclicos o aromáticos
que tienen un resto de alcohol primario alifático, saturado
o no saturado, de C₁-C₄, unido a un anillo alicíclico o aro-
15 mático con 3 a 10 átomos de carbono.

Son ejemplos específicos de ésteres carboxílicos
alifáticos los ésteres de alcohol primario de ácidos gra-
sos saturados, tales como el formiato de metilo, acetato de
etilo, acetato de n-amilo, acetato de 2-etilhexilo, formia-
20 to de n-butilo, butirato de etilo y valerato de etilo; los
ésteres de alqueno de ácidos grasos saturados, tales como
el acetato de vinilo y el acetato de alilo; los ésteres de
alcohol primario de ácidos grasos no saturados, tales como
el acrilato de metilo, metacrilato de metilo y crotonato de
25 n-butilo; y los productos de sustitución con halógeno de es-
tos ésteres.

Los ejemplos específicos de los ésteres de ácido
carboxílico alicíclico incluyen el ciclohexanocarboxilato
de metilo, ciclohexanocarboxilato de etilo, metilciclohexa-
30 nocarboxilato de metilo y metilciclohexanocarboxilato de

1 etilo.

Son ejemplos específicos de los ésteres de ácido carboxílico aromático los ésteres de alcoholo primario de ácido benzoico, tales como el benzoato de metilo, benzoato
5 de etilo, benzoato de n-propilo, benzoato de n- ó iso-butilo, benzoato de n- e iso-amilo, benzoato de n-hexilo, benzoato de n-octilo, y benzoato de 2-etilhexilo; los ésteres de alcoholo primario de ácido toluico, tales como toluato
10 de metilo, toluato de etilo, toluato de n- ó iso-butilo, y toluato de 2-etilhexilo; los ésteres de alcoholo primario de ácido anísico, tales como el anisato de metilo, anisato de etilo, ó anisato de n-propilo; y los ésteres de alcoholo primario de ácido naftoico, tales como naftoato de metilo, naftoato de n-butilo, y naftoato de 2-etilhexilo.

15 De estos compuestos, se prefieren los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos. Se prefieren especialmente los ésteres de alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente los ésteres de metilo o etilo, de ácido benzoico, ácido p-toluico o ácido p-anísico.

20 El producto (i) copulverizado mecánicamente se trata con el compuesto organometálico de un metal de los Grupos I a III del Sistema Periódico. Para hacer que la reacción transcurra uniforme y rápidamente, este tratamiento se efectúa preferiblemente en un disolvente inerte, tal como
25 hexano, heptano, y queroseno. La reacción puede efectuarse en ausencia de disolvente, pero así puede proceder de modo no homogéneo o requerir un indebido largo tiempo. En general, se emplea una realización en la que el producto copulverizado se pone en suspensión en el disolvente inerte en
30 una concentración de, por ejemplo, alrededor de 10 a 1.000

1 g/litro, y preferiblemente alrededor de 50 a alrededor de 500 g/litro, y después se añade el compuesto organometálico a la suspensión resultante. Preferiblemente, la temperatura de tratamiento es de alrededor de 0 a alrededor de 100°C.

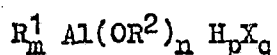
5 Como la reacción tiene lugar incluso a temperatura ambiente, las más frecuentemente empleadas son las temperaturas de alrededor de 0 a alrededor de 50°C. El tiempo de tratamiento es de alrededor de 10 minutos a alrededor de 5 horas.

La cantidad usada de compuesto organometálico es preferiblemente de alrededor de 0,01 a alrededor de 10 moles, y más preferiblemente de alrededor de 0,2 a alrededor de 2 moles, por mol del éster orgánico, en el producto copulverizado. Durante este tratamiento puede estar presente conjuntamente el mismo éster de ácido orgánico que el usado en la preparación del producto copulverizado.

15 El producto sólido así tratado se separa preferiblemente del sistema de tratamiento, y después se lava con un disolvente inerte adecuado, tal como hexano, heptano o queroseno. Es deseable efectuar el lavado hasta que la cantidad del éster de ácido orgánico en el producto sólido se hace al menos alrededor de 0,5 milimoles por gramo del producto sólido. Con este fin, la cantidad del compuesto organometálico, la temperatura de tratamiento y el tiempo de tratamiento, han de seleccionarse de los intervalos ya ilustrados antes.

25 Preferiblemente, el compuesto organometálico de un metal de los Grupos I a III del Sistema Periódico, está seleccionado del grupo que consta de:

(1) compuestos de organoaluminio de fórmula



30

1 donde R^1 y R^2 son idénticos o diferentes, y representan un grupo alcohilo que contiene 1 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, m es superior a 0 pero no superior a 3 ($0 < m \leq 3$), n es al menos 0 pero menor de 3 ($0 \leq n < 3$), p es al menos 0 pero menor de 3 ($0 \leq p < 3$), y q es al menos 0 pero menor de 3 ($0 \leq q < 3$), con la condición de que $m + n + p + q = 3$,

(2) compuestos de alcohilo de complejos de aluminio de fórmula



donde R^1 es el mismo definido antes, M^1 representa litio, sodio o potasio, y s es al menos 0 pero menor de 4 ($0 \leq s \leq 4$),

(3) compuestos de fórmula



donde R^1 es el mismo definido antes, R^3 es el mismo que R^1 , o representa un átomo de halógeno, y M^2 representa berilio, magnesio, zinc o cadmio, y

(4) compuestos de fórmula



donde R^1 y M^1 son los mismos definidos antes.

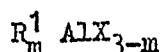
Los ejemplos de compuestos de organoaluminio (1) anteriores son los siguientes:

(a) $p = q = 0$



donde R^1 y R^2 son los mismos definidos anteriormente, y m es preferiblemente de 1,5 a 3 ($1,5 \leq m \leq 3$)

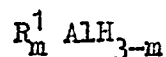
(b) $n = p = 0$



30 donde R^1 es el mismo definido antes, X es un átomo de haló-

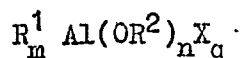
1 geno, y \underline{m} es $0 < m < 3$.

$$(c) n = q = 0$$



5 donde R^1 es el mismo definido antes, y \underline{m} es preferiblemente $2 \leq m < 3$.

$$(d) p = 0$$



10 donde R^1 y R^2 son los mismos definidos antes, X es halógeno, $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq q < 3$, y $m + n + q = 3$.

Los ejemplos específicos del compuesto (1) de aluminio incluyen los trialcohol-aluminios tales como el trietil-aluminio o el tributil-aluminio, y sus combinaciones, y preferiblemente trietil-aluminio y tributil-aluminio ($p = q = 0$ y $m = 3$); los alcóxidos de dialcohol-aluminio, tales como etóxido de dietil-aluminio y butóxido de dibutil-aluminio, los sesquialcóxidos de alcohol-aluminio, tales como sesquietóxido de etil-aluminio y sesquibutóxido de butil-alu-
 20 minio, y los alcohol-aluminios alcóxilados que tienen una composición media, por ejemplo, expresada por la fórmula $R_{2,5}^1 Al(OR^2)_{0,5}$ ($p = q = 0$, $1,5 \leq m < 3$); los alcohol-aluminios parcialmente halogenados ($n = p = 0$) tales como los halogenuros de dialcohol-aluminio ($m = 2$), por ejemplo cloruro de dietil-aluminio, cloruro de dibutil-aluminio y bromuro de dietil-aluminio, sesquihalogenuros de alcohol-aluminio ($m =$
 25 $1,5$) tales como sesquicloruro de etil-aluminio, sesquicloruro de butil-aluminio y sesquibromuro de etil-aluminio, y dihalogenuros de alcohol-aluminio ($m = 1$), tales como dicloruro de etil-aluminio, dicloruro de propil-aluminio y dibro-
 30

1 muro de butil-aluminio; alcohol-aluminios parcialmente hidro
genados ($n = q = 0$), tales como hidruros de dialcohol-alumi
nio ($m = 2$) por ejemplo hidruro de dietil-aluminio e hidru-
ro de dibutil-aluminio, y dihidruros de alcohol-aluminio
5 ($m = 1$) tales como dihidruro de etil-aluminio y dihidruro
de propil-aluminio; y alcohol-aluminios parcialmente alcoxi
lados y halogenados ($p = 0$), tales como etoxicloruro de
etil-aluminio, butoxicloruro de butil-aluminio y etoxibromu
ro de etil-aluminio ($m = n = q = 1$).

10 Los ejemplos de los compuestos organometálicos
(2) a (4) anteriores incluyen el litio-aluminio-tetraetilo
($\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), sodio-aluminio-tetrabutilo, potasio-aluminio-
-tetraetilo, dietil-berilio, dietil-magnesio, dietil-zinc,
dietil-cadmio, cloruro de etil-magnesio, y propil-litio.

15 En la presente invención, el producto sólido de
reacción obtenido tratando (i) un producto copulverizado me
cánicamente de un compuesto de magnesio que contiene halóge
no y un éster de ácido orgánico, con (ii) un compuesto orga
nometálico de un metal de los Grupos I a III del Sistema Pe
riódico, y haciendo reaccionar después el producto sólido
20 tratado con (iii) un compuesto de titanio, en ausencia de
pulverización mecánica, se usa como componente del cataliza
dor de titanio.

25 El producto sólido tratado con el compuesto orga
nometálico contiene una pequeña cantidad de un átomo metáli
co en alguna forma adscribible al compuesto organometálico,
metal que no puede eliminarse por simple lavado con un di
solvente inerte. El producto sólido tratado se hace reaccio
nar con el compuesto de titanio sin pulverización mecánica.

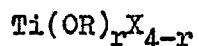
30 Es importante y esencial que, en la preparación

1 del componente del catalizador de titanio según esta inven-
ción, el contacto del compuesto de magnesio que contiene ha-
lógeno con el éster de ácido orgánico se efectúe con pulve-
rización mecánica, y que la reacción del producto sólido de
5 reacción con el compuesto de titanio se efectúe sin pulveri-
zación mecánica. Es interesante observar, como se mostrará
en el Ejemplo Comparativo 1 que se da más adelante, que un
componente del catalizador de titanio obtenido por simple
contacto del compuesto de magnesio que contiene halógeno con
10 el éster de ácido orgánico, sin copulverización mecánica pa-
ra formar un complejo entre los dos compuestos, tratando el
complejo con el compuesto organometálico, y haciendo reac-
cionar después el producto tratado con el compuesto de tita-
nio con pulverización mecánica, no puede alcanzar la mejora
15 pretendida por la presente invención en la polimerización
de alfa-olefinas con al menos 3 átomos de carbono.

La reacción del producto sólido tratado con el
compuesto organometálico con el compuesto de titanio puede
efectuarse por cualquier medio deseado que asegure un con-
20 tacto íntimo de los dos componentes. Si el compuesto de ti-
tanio es un líquido, la reacción puede efectuarse sin emplear
particularmente ningún disolvente. Usualmente, el producto
sólido tratado puede ponerse en contacto con el compuesto
de titanio poniéndolo en suspensión en una disolución del
25 compuesto de titanio en un disolvente inerte. La temperatu-
ra de reacción usada en este momento es, por ejemplo, de al-
rededor de 0 a alrededor de 100°C, y preferiblemente de al-
rededor de 10 a alrededor de 40°C, y el tiempo de reacción
es, por ejemplo, de alrededor de 10 minutos a alrededor de
30 5 horas. Como tal disolvente pueden usarse, por ejemplo, he-

1 xano, heptano o queroseno.

Los ejemplos de titanio usados en esta reacción se expresan por la fórmula general



donde R representa un grupo de hidrocarburo, X representa un átomo de halógeno, y r es de 0 a 4 ($0 \leq r \leq 4$).

Se prefiere especialmente el tetracloruro de titanio.

10 No hay ninguna limitación particular en cuanto a la cantidad usada del compuesto de titanio, pero son suficientes las proporciones de alrededor de 0,02 a 0,2 moles, y preferiblemente de alrededor de 0,05 a 0,2 moles, por átomo de magnesio. Después de la reacción, el componente del catalizador de titanio puede separarse lavando el producto
15 de reacción con un disolvente inerte.

La proporción del compuesto de titanio soportado basada en el compuesto de titanio usado es superior cuando menor es la cantidad del compuesto de titanio usado. Por ejemplo, cuando se usan alrededor de 0,02 a alrededor de
20 0,03 moles del compuesto de titanio por átomo de magnesio, se deposita, y queda soportado, sustancialmente todo el compuesto de titanio. Cuando se usan alrededor de 0,2 moles del compuesto de titanio por átomo de magnesio, queda soportado alrededor del 50% del compuesto de titanio.

25 El catalizador según esta invención es una combinación del componente del catalizador de titanio soportado sobre el compuesto de magnesio que contiene halógeno obtenido por el método descrito anteriormente, y un compuesto organometálico. Son ejemplos de los compuestos organometálicos los compuestos de organoaluminio (1) ilustrados anterior
30

1 mente como compuestos organometálicos de un metal de los
Grupos I a III del Sistema Periódico. Preferiblemente, son
trialcohol-aluminios, especialmente trietil-aluminio y tri-
butil-aluminio.

5 En la preparación del componente del catalizador
de titanio según esta invención, la cantidad usada del com-
puesto de titanio es muy pequeña. El componente del catali-
zador de titanio así obtenido, cuando se combina con el com-
10 puesto organometálico de un metal de los Grupos I a III del
Sistema Periódico, especialmente compuestos de organoalumi-
nio, puede catalizar la homopolimerización, la copolimeriza-
ción al azar, y la copolimerización en bloques de olefinas
con alta actividad. El catalizador según esta invención se
15 caracteriza por el hecho de que aunque la relación molar en-
tre el éster de ácido orgánico y el titanio en el componen-
te del catalizador de titanio sea relativamente alta, el ca-
talizador muestra una elevada actividad. Especialmente cuan-
do el catalizador de esta invención se usa para polimerizar
20 alfa-olefinas con al menos 3 átomos de carbono, tal como
propileno, 1-buteno y 4-metilpenteno-1, el polímero resulta-
nte tiene una elevada densidad aparente, y se produce un po-
límero amorfo en una relación reducida.

 El catalizador de esta invención puede catalizar
la polimerización de alfa-olefinas que tienen al menos 3
25 átomos de carbono, por ejemplo, la polimerización o copoli-
merización de alfa-olefinas que tienen al menos 3 átomos de
carbono, o la copolimerización de alfa-olefinas que tienen
al menos 3 átomos de carbono y no más de 50% en moles de et-
30 leno. La polimerización puede efectuarse en condiciones con-
vencionales conocidas. Por ejemplo, la polimerización puede

1 efectuarse en presencia o ausencia de un disolvente inerte,
tal como hexano, heptano o queroseno, a una temperatura de
alrededor de 0 a alrededor de 300°C, preferiblemente de al-
rededor de 0 a alrededor de 200°C, y una presión de alrede-
5 dor de 1 a alrededor de 70 kg/cm², y preferiblemente 1 a al-
rededor de 50 kg/cm². Los monómeros licuados pueden usarse
también como disolvente. La polimerización puede efectuarse
usando 0,0001 a 1 milimoles, calculados como átomos de tita-
nio, del componente del catalizador de titanio por litro
10 del disolvente inerte (o por litro del espacio en la zona
de polimerización en ausencia del disolvente), y el compues-
to organometálico en una cantidad tal que la relación molar
del átomo de metal en el compuesto organometálico al átomo
de titanio es de alrededor de 1:1 a 1000:1, y preferitllemen-
15 te alrededor de 1:1 a alrededor de 100:1. Durante la polime-
rización pueden usarse conjuntamente un agente controlador
del peso molecular tal como hidrógeno, y un agente de con-
trol de la estereorregularidad, tal como un éster de ácido
carboxílico aromático, tal como ácido benzoico, ácido p-to-
20 luico o ácido anísico, por ejemplo ésteres de alcohol de
C₁-C₄, y especialmente ésteres de metilo o etilo.

Los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos siguien-
tes ilustran además la invención.

Ejemplo 1

25 Preparación de un componente del catalizador de
titanio.

Se introdujeron cloruro de magnesio anhidro (20
g), 5,0 ml. de benzoato de etilo, y 3,0 ml. de queroseno,
bajo una atmósfera de nitrógeno, en un molino de bolas de
30 acero inoxidable (SUS 32) de 800 ml., con un diámetro inte-

1 rior de 100 mm, que contenía en su interior 100 bolas de ace
ro inoxidable (SUS 32) de un diámetro de 15 mm, y se pusie-
ron en contacto unos con otros durante 120 horas a una velo-
5 ción mecánica. El producto copulverizado obtenido se puso
en suspensión en 100 ml. de queroseno, y se añadieron 20 mi-
límole de trietil-aluminio. La mezcla se agitó a temperatu-
ra ambiente durante 1 hora. La porción sólida se separó por
filtración, y se lavó con 1 litro de hexano. El producto só-
10 lido así tratado se puso en suspensión en 100 ml. de quero-
seno que contenían 10 milimoles de tetracloruro de titanio,
y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora.
La porción sólida se separó por filtración, y se lavó con 1
litro de hexano para dar un componente del catalizador de
15 titanio que contenía 1,5% en peso de titanio, 57,0% en peso
de cloro, 16,0% en peso de benzoato de etilo, y 0,5% en pe-
so de aluminio, calculados como átomos.

Polimerización:

20 En un autoclave de 2 litros se introdujeron 1 li-
tro de queroseno refinado, 1,0 milimol de trietil-aluminio
y 0,1 milimol, calculado como átomo de titanio, del compo-
nente del catalizador de titanio obtenido. La mezcla se ca-
lentó a 60°C y después se introdujo propileno. A una presión
total de 7,0 kg/cm², el propileno se polimerizó durante 1
25 hora. Después de la polimerización, la materia sólida se se-
paró por filtración, dando 364 g. de polipropileno, en for-
ma de polvo blanco que tenía un residuo de extracción con
n-heptano hirviendo de 97% y una densidad aparente de 0,34
g/ml. La concentración de la fase líquida dió 10,5 g de un
30 polímero soluble en disolventes.

1 El catalizador usado en este Ejemplo tenía una actividad específica media de polimerización de 535 PP-g/Ti-milimol.hora.átomo.

Ejemplos 2 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

5 Se prepararon componentes del catalizador de titanio por el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en que se variaron la cantidad de benzoato de etilo añadido al molino de bolas, la cantidad de trietil-aluminio usado para el tratamiento del producto copulverizado, la temperatura del tratamiento, y las condiciones de la reacción entre el producto tratado y el tetracloruro de titanio. Usando cada uno de
10 componentes del catalizador de titanio y trietil-aluminio, se polimerizó propileno en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 En la Tabla 1 se ve que, según la presente invención, la cantidad de Ti desechada (el compuesto de Ti que no ha reaccionado) era pequeña, y podían obtenerse catalizadores de alta actividad capaces de dar polímeros altamente estereorregulares de alfa-olefinas (por ej. de C₃). Cuando
20 se seleccionaban las condiciones apropiadas, la cantidad de Ti desechada era casi cero (Ejemplos 5 y 6). Incluso cuando la cantidad de tetracloruro de titanio se aumentó para aumentar la cantidad de Ti a depositar, la cantidad de Ti desechado era de alrededor del 50%, basada en la cantidad de
25 tetracloruro de titanio usado (Ejemplos 7 y 8).

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo (Ej) y Ejemplo Compa- rativo (E.C)	Resultados de la polimerización					
	Sólido pulveru- lento (g)	Polímero soluble (g)	Residuo de extracción del polvo (g)	Densidad aparente (g/ml)	Actividad específica me- dia de polimerización (FP-g/Ti-milimol.h.atm)	
Ej. 1	364	10,5	97	0,34	535	
Ej. 2	257	4,1	98	0,28	373	
Ej. 3	312	5,1	95	0,33	453	
Ej. 4	374	9,6	98	0,30	548	
Ej. 5	300	5,9	97	0,32	437	
Ej. 6	317	5,0	93	0,29	460	
Ej. 7	298	4,4	93	0,30	432	
Ej. 8	283	4,0	94	0,33	410	
E.C 1	73,6	8,0	84	0,21	117	
E.C 2	90,2	8,2	82	0,19	141	

30

25

20

15

10

5

1

1 Ejemplo Comparativo 3

Preparación de un componente del catalizador de titanio.

5 En lugar de preparar un producto copulverizado de magnesio y benzoato de etilo como en el Ejemplo 1, 20 g. de cloruro de magnesio y 7,5 ml. de benzoato de etilo se hicieron reaccionar en 100 ml. de queroseno a 130°C durante 2 horas. El complejo resultante se trató con trietil-aluminio del mismo modo que en el Ejemplo 1. El producto se lavó después con hexano. El producto sólido resultante y 10 milimoles de tetracloruro de titanio se pulverizaron en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de rotación de 125 rpm durante 120 horas, en un molino de bolas de acero inoxidable (SUS 32) de 800 ml., con un diámetro interior de 100 mm, que contenía en su interior 100 bolas de acero inoxidable (SUS 32) de un diámetro de 15 mm. Se obtuvo un componente del catalizador de titanio que contenía 2,0% en peso de titanio y 56,0% en peso de cloro, calculados como átomos.

Polimerización:

20 Se polimerizó propileno en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, para obtener 73,6 g de polipropileno en forma de un polvo blanco que tenía un residuo de extracción con n-heptano hirviendo de 84% y una densidad aparente de 0,21 g/ml. La concentración de la fase líquida dió 8,0 g de un polímero soluble en disolventes.

25 El catalizador usado en este ejemplo tenía una actividad específica media de polimerización de 117 PP-g/Ti-milimol.hora.átomo.

Ejemplo Comparativo 4

30 Preparación de un componente del catalizador de ti

1 tanio:

 En lugar de preparar un producto copulverizado de
cloruro de magnesio y benzoato de etilo como en el Ejemplo
1, 20 g. de cloruro de magnesio y 7,5 ml. de benzoato de et
5 lo se hicieron reaccionar a 130°C durante 2 horas en 100 ml.
de queroseno. Por lo demás, se repitió el mismo procedimien
to del Ejemplo 1 para formar un componente del catalizador
de titanio que contenía 0,8% en peso de titanio y 72,0% en
peso de cloro, calculados como átomos.

10 Polimerización:

 Se polimerizó propileno en las mismas condiciones
que en el Ejemplo 1, usando el componente del catalizador
de titanio así preparado. Se obtuvo polipropileno en forma
de un polvo blanco en una cantidad de 90,2 g. El polímero
15 tenía un residuo de extracción en n-heptano hirviendo de 82%,
y una densidad aparente de 0,19 g/ml. La concentración de
la fase líquida dió 8,2 g de un polímero soluble en disol-
ventes.

 El catalizador usado en este ejemplo tenía una ac
20 tividad específica media de polimerización de 141 PP-g/Ti-
-milimol.hora.átomo.

Ejemplos 9 a 13

 Se prepararon componentes del catalizador de tita
nio del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la cla-
se de éster orgánico añadido en el momento de la molturación
25 en molino de bolas era diferente. Usando cada uno de los
componentes del catalizador de titanio obtenidos, se polime
rizó propileno del mismo modo que en el Ejemplo 1. Los re-
sultados se muestran en la Tabla 2.

30

N O N O N O N O N O N O

Tabla. 2

Ejemplo	Preparación del componente del catalizador de titanio						Resultados de la polimerización				
	Ester de ácido orgánico	Centí- dad (ml)	Conte- nido de Ti (% en peso)	Conte- nido de Cl (% en pe- so)	Conte- nido de és- ter de ácido orgáni- co (% en peso)	Conte- nido de Al (% en peso)	Sólido pulve- rulen- to (g)	Políme- ro so- luble (g)	Residuo de ex- trac- ción del pol- vo	Densi- dad e- paren- te (g/ml)	Actividad especí- fica me- dia de polime- rización (PP-g/Ti- milimol. h.atm.
Ej. 9	benzoato de meti- lo	5,0	1,4	56,3	14,3	0,4	351	11,3	96	0,35	518
Ej. 10	p-tolua- to de me- tilo	"	1,5	57,5	15,2	0,6	378	9,7	96	0,33	554
Ej. 11	p-tolua- to de etilo	"	1,6	59,0	16,9	0,5	398	12,0	94	0,31	586
Ej. 12	p-anisa- to de me- tilo	"	1,4	56,8	17,0	0,4	327	8,8	94	0,30	480
Ej. 13	p-anisa- to de etilo	"	1,4	57,4	19,1	0,5	402	13,1	95	0,32	593

Ejemplo 14

Preparación de un componente del catalizador de titanio:

Se preparó un componente del catalizador de titanio del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto en que se usaron 20 milimoles de monocloruro de dietil-aluminio en lugar de 20 milimoles de trietil-aluminio. El componente del catalizador resultante contenía 1,2% en peso de titanio, 59,7% en peso de cloro, 14,0% en peso de benzoato de etilo, y 0,6% en peso de aluminio, calculado como átomos.

Polimerización:

Usando el componente del catalizador de titanio resultante se polimerizó propileno en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, dando 343 g. de polipropileno en forma de un polvo blanco que tenía un residuo de extracción en n-heptano hirviendo de 98%, y una densidad aparente de 0,35 g/ml. La concentración de la fase líquida dió 12,7 g. de un polímero soluble en disolventes. El catalizador usado en este ejemplo tenía una actividad específica media de polimerización de 508 PP-g/Ti-milimol.hora.átomo.

Ejemplo 15

Preparación de un componente del catalizador de titanio:

Se preparó un componente del catalizador de titanio del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que el producto pulverizado se trató con trietil-aluminio en presencia de 10 milimoles de benzoato de etilo a temperatura ambiente y durante 1 hora. El componente del catalizador resultante contenía 1,6% en peso de titanio, 54,0% en peso de cloro, 18,5% en peso de benzoato de etilo, y 0,6% en peso de alumi

1 nio.

Polimerización:

En un autoclave de 2 litros se introdujo 1 litro de queroseno refinado, y después, a 40°C y en una atmósfera
5 de propileno, 5,0 milimoles de triisobutil-aluminio y 1,59 milimoles de p-toluenato de metilo. Cinco minutos después se añadieron 0,03 milimoles, calculados como átomos de titanio, del componente del catalizador de titanio. La mezcla se calentó a 60°C, y la presión total se elevó hasta 8,0 kg/cm².
10 Después se introdujeron 250 ml. de hidrógeno, y el propileno se polimerizó durante 5 horas. Después de la polimerización, la materia sólida se separó por filtración, dando 195 g. de polipropileno en forma de un polvo blanco que tenía un residuo de extracción en n-heptano hirviendo del 98% y
15 una densidad aparente de 0,40 g/ml. La concentración de la fase líquida dió 6,6 g. de un polímero soluble en disolventes.

El catalizador usado en este ejemplo tenía una actividad específica media de polimerización de 168 PP-g/Ti-
20 -milimol.hora.átomo.

25

- REIVINDICACIONES -

30

Los puntos de invención propia y nueva 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:

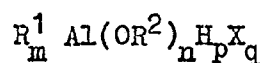
1 1ª.- Un procedimiento para polimerizar o copolimerizar alfa-olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbono o copolimerizar alfa-olefinas que tienen al menos 3 átomos de carbono, con no más de 50% en moles de etileno, en presencia de un catalizador constituido por un compuesto organometálico de un metal de los Grupos I a III de la Tabla Periódica y un componente de catalizador de titanio sobre un soporte de compuesto de magnesio que contiene halógeno, siendo dicho componente de catalizador de titanio un producto de reacción sólido obtenido tratando (i) un producto copulverizado mecánicamente de un compuesto que contiene halógeno y un éster de ácido orgánico, con (ii) un compuesto organometálico de un metal de los Grupos I a III de la Tabla Periódica, y haciendo reaccionar después el producto sólido resultante con (iii) un compuesto de titanio, en ausencia de pulverización mecánica.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto de magnesio que contiene halógeno está seleccionado del grupo que consta de cloruro de magnesio bromuro de magnesio y yoduro de magnesio.

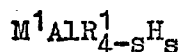
25 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el éster de ácido orgánico está seleccionado del grupo que consta de ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos halogenados, ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos, y ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos.

30 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto organometálico usado para tratar el producto copulverizado mecánicamente está seleccionado del grupo que consta de (1) compuestos de organoaluminio de fó-

1 mula

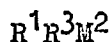


5 donde R^1 y R^2 son idénticos o diferentes uno de otro, y representan un grupo alcoholilo que contiene 1 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, m es superior a 0 pero no superior a 3 ($0 < m \leq 3$), n es al menos 0 pero menor de 3 ($0 \leq n < 3$), p es al menos 0 pero menor de 3 ($0 \leq p < 3$), q es al menos 0, pero menor de 3 ($0 \leq q < 3$), y $m + n + p + q = 3$; (2) compuestos de alcoholil de complejo de aluminio alcoholilo de fórmula



10 donde R^1 es como se ha definido antes, M^1 representa litio, sodio o potasio, y s es al menos 0 pero menor de 4 ($0 \leq s \leq 4$);

15 (3) compuestos de fórmula

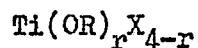


20 donde R^1 es como se ha definido antes, R^3 es igual que R^1 o representa un átomo de halógeno, y M^2 representa berilio, magnesio, zinc o cadmio, y (4) compuestos de fórmula



donde R^1 y M^1 son como se han definido anteriormente.

25 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto de titanio es un compuesto de fórmula



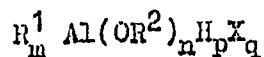
donde R representa un grupo de hidrocarburo, X representa un átomo de halógeno, y r es un número de 0 a 4 ($0 \leq r \leq 4$).

30 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,

1 en el que la polimerización se efectúa en presencia o ausencia de un disolvente inerte, a una temperatura de alrededor de 0 a alrededor de 300°C y una presión de 1 a alrededor de 70 kg/cm².

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la cantidad del componente de catalizador de titanio es de 0,0001 a 1 milimol, calculado como átomos de titanio, por litro de un disolvente inerte, y la cantidad del compuesto organometálico es tal que la relación molar de átomos de metal a átomos de titanio es de 1:1 a 1000:1.

10 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto organometálico es un compuesto de organoaluminio de fórmula



15 donde R¹ y R² son idénticos o diferentes uno del otro y representan un grupo alcohilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, m es superior a 0 pero no superior a 3 (0 < m ≤ 3), n es al menos 0 pero menor de 3 (0 ≤ n < 3), p es al menos 0 pero menor de 3 (0 ≤ p < 3),
 20 y m + n + p + q = 3.

25

30

1 9ª.- Un procedimiento para polimerizar o copolimerizar alfa-olefinas.

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

5 Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23.FEB.1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder, *Arce*

10

15

20

25

30