

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	454106		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	75/37 456		12 ENE. 1978		Francia
			8-12-75		

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01J-31/38; C08F4/16, 10/00		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ELEMENTOS CATALITICOS DE FORMULA $TiCl_3(AiCl_3)_x (S, TiCl_4)_y$"

71	SOLICITANTE (S)
	La Sociedad Anónima francesa: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Tour Aurore-Cédex 5 - 92080 PARIS LA DEFENSE (Francia).

72	INVENTOR (ES)
	D. José AUDUREAU, francés.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE	S/Ref.: 03/AC/SG H 6649 - cas 332 O/ 6335 N/Ref.: O.G. 32.309/AV.
	D. Francisco GARCIA CABERKIZO.	

**POOR
QUALITY**

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ELEMENTOS CATALITICOS DE
DE FORMULA $TiCl_3(AlCl_3)_x$ (E, $TiCl_4$) $_y$ ".

La presente invención se refiere a los elementos ca-
talíticos para la polimerización de las α -olefinas, a un pro-
cedimiento de preparación de estos elementos catalíticos y a
5. un procedimiento de polimerización de la α -olefinas a partir
de sistemas que incluyen estos elementos catalíticos.

Es bien conocida la polimerización de las α -olefi-
nas en presencia de un sistema catalítico que contiene de una
10. parte, una composición sólida de tricloruro de titanio $TiCl_3$
y eventualmente de cloruro de aluminio $AlCl_3$ cocrystalizado,
y de otra parte, un compuesto activador organo-aluminico. La
fórmula química y la estructura física de la composición $TiCl_3$
 $AlCl_3$ son factores decisivos para las pruebas de rendimiento
15. y de estereoespecificidad de los procedimientos de polimeriza-
ción de las α -olefinas que emplean tales sistemas. Se ha pro-
puesto ya varios procedimientos de tratamiento físico y quími-
co de las composiciones $TiCl_3 - AlCl_3$ para mejorar estos ren-
dimientos. Así la patente belga nº 655.308 describe la cotri-
20. turación, a una temperatura inferior a 80°C del cloruro mixto
de titanio y aluminio $TiCl_3, 1/3 AlCl_3$ y de un monoéter presen-
te a razón de 0,03 a 1 mol/mol de $TiCl_3$. De otra parte, la pa-
tente francesa nº 2.160.873 describe el tratamiento del cloru-
ro mixto a una temperatura comprendida entre 0°C y 80°C por me-
25. dio de un éter añadido a razón de 1 a 5 moles/mol de $TiCl_3$, se-
guido de la reacción con tetracloruro de titanio a una temperatu-
ra comprendida entre -30°C y +135°C y con preferencia entre --
40 y 70°C, reacción que es conducida ventajosamente en presen-
cia de un diluyente inerte con preferencia hidrocarburo alifá-
30. tico. Este procedimiento permite aumentar la actividad catali

- tica de un 40 a un 55% y alcanzar una estereoespecificidad, -
medida por el porcentaje de polímero insoluble en el hexano,
del 95 al 96% para el polipropileno. Por último, la patente -
francesa nº 2.151.113 describe la reacción a una temperatura
5. comprendida entre 30 y 100°C, necesariamente en un hidrocarburo,
del cloruro mixto molido sobre un éter presente a razón -
de 0,006 a 0,7 mol/mol de $TiCl_3$. Este procedimiento permite -
aumentar la actividad catalítica del 40 al 70% y alcanzar una
estereoespecificidad, medida por el porcentaje de polímero in-
10. soluble en el hexano, del 97 al 99% para el polipropileno.

- Estos métodos mejoran el rendimiento y la estereoes-
pecificidad de los procedimientos de polimerización de las --
 α -olefinas, sin embargo, de una parte, son tributarios de la
presencia de un diluyente de hidrocarburo que complica el tra-
15. tamiento y prolonga su duración y, de otra parte, conducen a
una isotacticidad de ciertos polímeros así preparados todavía
insuficiente para numerosas aplicaciones. El fin de la inven-
ción es pues proponer un tratamiento físico-químico simplifi-
cado de las composiciones $TiCl_3 - AlCl_3$ que entran en los sis-
20. temas catalíticos para la polimerización de las α -olefinas,
mejorando a la vez el rendimiento y la estereoespecificidad -
de esta polimerización.

- Se ha observado que es posible preparar elementos -
catalíticos llamados superativos y superestereoespecíficos en
25. ausencia de diluyente de hidrocarburo y a temperaturas superio-
res a las empleadas corrientemente en la técnica anterior. Es-
tos elementos catalíticos responden a la fórmula: $TiCl_3 (AlCl_3)_x$
(E, $TiCl_4$)_y en la que x está comprendido entre 0,08 y 0,19, -
con preferencia entre 0,09 y 0,14, E es un compuesto elegido
30. entre el éter diisobutílico y el éter di-n-butílico e y está -

- comprendido entre 0,003 y 0,03. Poseen en su espectro de difracción de rayos X rayas correspondientes a los planos de distancia reticular 1,755 Å, 5,81 Å y 2,665 Å, y la dimensión de las cristalitas según el eje de simetría correspondiente a la
5. distancia reticular 5,81 Å está comprendida entre 190 Å y - - 260 Å. El procedimiento de preparación de los elementos catalíticos según la invención consiste en hacer reaccionar de -- una parte al cloruro mixto de titanio y de aluminio $TiCl_3$ $1/3$ $AlCl_3$ de forma cristalina Δ (según la clasificación adoptada
10. por el Journal of Polymer Science - 51 - 403) preactivado por trituración y de otra parte un complejo de tetracloruro de titanio y de un compuesto elegido entre el éter diisobutílico y el éter di-n-butílico, encontrándose dicho complejo en solu-- ción en el tetracloruro de titanio o en un hidrocarburo aromá-
15. tico y estando comprendida la temperatura de reacción entre - 55 y 130°C, con preferencia entre 70 y 115°C. Este procedimien to permite aumentar de manera mucho más sensible que los proce-- edimientos conocidos el rendimiento de las polimerizaciones efectuadas, con ayuda de estos sistemas catalíticos puesto --
20. que la mejora puede llegar hasta el 125% en el caso del propi leno y hace lo más frecuentemente inútil a la fase de elimina ción de los residuos catalíticos; de otra parte, permite al-- canzar una estereoespecificidad, medida por el porcentaje de polímero insoluble en el heptano, del 91 al 97% para el poli-
25. propileno. Tiene además la ventaja de reducir el número y la duración de las operaciones de tratamiento y rebajar por tan to el precio de coste de los elementos catalíticos.

El cloruro mixto $TiCl_3$, $1/3$ $AlCl_3$ de forma cristalli na Δ empleado en el procedimiento según la invención es un --

30. producto de estructura cristalina desordenada obtenido de un

modo conocido por trituración. Las condiciones de esta trituración no tienen influencia en la puesta en práctica y el interés del procedimiento según la invención.

- El complejo empleado en el procedimiento según la -
5. invención es de tipo 1:1 formado entre el tetracloruro de titanio $TiCl_4$ y un compuesto elegido entre el éter diisoamílico (E.D.I.A.) y el éter di-n-butílico (E.D.N.B.). Esta elección del éter es particularmente importante puesto que se ha comprobado que los éteres dietílico, difenílico, diisopropílico
10. y metilterciobutílico son menos convenientes para la puesta en práctica del procedimiento según la invención. Estando comprendida la relación molar $\frac{EDIA}{TiCl_4}$ o $\frac{EDNB}{TiCl_4}$ corrientemente entre 0,05 y 1, el complejo se encuentra en solución bien sea en el tetracloruro de titanio o bien en un hidrocarburo aromá-
15. tico tal como el tolueno. De otra parte, la relación polar $\frac{EDIA}{TiCl_3}$ o $\frac{EDNB}{TiCl_3}$ en el medio está comprendida generalmente entre 0,05 y 8, y la relación molar $\frac{TiCl_3}{TiCl_4}$ entre 0,1 y 3.

- En el procedimiento según la invención, la temperatura de la reacción entre el cloruro mixto de forma A y el --
20. complejo está comprendida entre 55 y 130°C y con preferencia entre 70 y 115°C. Contrariamente al procedimiento en dos etapas de la patente francesa nº 2.160.873 en el que la duración total de tratamiento, sin contar la operación intermedia de lavado, no resulta jamás inferior a 75 minutos. El procedi-
25. miento según la invención ofrece la ventaja de una duración de tratamiento comprendida entre 1 y 60 minutos y, con preferencia, entre 2 y 15 minutos. El tratamiento de la invención permite aumentar la superficie específica de los elementos catalíticos en una relación igual a 3,5 y sensiblemente más impor-
30. tante que los procedimientos de la técnica anterior; esta --

relación vale por ejemplo 2,5 en la patente francesa nº ---
2.160.873. Esta comparación de los valores relativos es la ---
más significativa ya que se sabe que los valores absolutos ---
de las superficies específicas son influidos fuertemente por
5. la naturaleza del elemento catalítico de referencia y por las
condiciones de medida. De otra parte, la microporosidad de ---
los elementos catalíticos se encuentra multiplicada por un ---
factor del orden de 5 al término del tratamiento según la in---
vención. Este hecho es particularmente importante en la fase
10. inicial de polimerización en la que el polímero, al cristali-
zar en los microporos, favorece el proceso de estallido del -
sistema cristalino, seguido por la formación de nuevos sitios
activos.

Los elementos catalíticos de la invención son utili-
15. zados para polimerizar las α -olefinas conjuntamente con un ---
compuesto activador de fórmula $AlR_n X_{3-n}$ donde:

- R es un radical hidrocarbonado que comprende de -
1 a 8 átomos de carbono y elegido entre los radicales alquilo,
arilo, cicloalquilo, arilalquilo y alquilarilo.

20. - X es un átomo de halógeno o un grupo trialkilsilo
xi.

- n es un número cualquiera tal como $0 < n \leq 3$.

Los trialkilaluminios y los monohalogenodialquilalu-
minios constituyen compuestos activadores eficaces. La rela-
25. ción molar del compuesto activador al elemento catalítico de
la invención está comprendida de un modo conocido entre 0,5 y
10 y puede ser determinada en función de la α -olefina a poli-
merizar y de las otras condiciones operatorias recurriendo a
los conocimientos corrientes del especialista en la materia.

30. Los elementos catalíticos de la invención y el com-

- puerto activador constituyen sistemas catalíticos que convienen para la polimerización de las α -olefinas a presiones comprendidas entre 1 y 2.500 atmósferas y a temperaturas comprendidas entre 0 y 350°C. Se aplicará con preferencia el procedimiento de polimerización según la invención así definido a las
5. α -olefinas que comprenden de 2 a 8 átomos de carbono, tales como el etileno, el propileno, el buteno-1, el metil-4-penteno, el hexeno-1 y el vinilciclohexeno. Por extensión, el procedimiento de polimerización según la invención es aplicable
10. a la preparación de copolímeros de estas α -olefinas entre ellas así como con diolefinas tales como el butadieno, el isopreno, el etilidenorborneno, el dicitclopentadieno, el vinil-4-ciclohexeno. La elección de las condiciones de temperatura y de presión en cada caso está al alcance del especialista
15. en la materia; así todas las α -olefinas antes citadas pueden ser polimerizadas a una temperatura de 0 a 120°C bajo 1 a 50 atmósferas, y el etileno puede ser polimerizado también a una temperatura de 120 a 350°C bajo una presión muy alta de 300 a 2500 atmósferas. En este último caso, los elementos catalíticos
20. de la invención podrán ser molidos ventajosamente con cloruro de magnesio antes de su utilización.

- El procedimiento de polimerización según la invención puede utilizar en continuo o discontinuo una cualquiera de las técnicas conocidas: procedimiento en solución, procedimiento en suspensión en un diluyente, polimerización en masa
25. en fase líquida o en fase gaseosa. Para la polimerización del etileno bajo una presión muy alta, se puede proceder en un reactor autoclave o en reactor tubular. De una manera conocida, el peso molecular del polímero puede ser regulado manteniendo
30. una cierta presión de hidrógeno en el medio reaccional. Puede

- aumentarse aún más la isotacticidad de los polímeros obtenidos con ayuda de los sistemas catalíticos de la invención por introducción en el medio reaccional de aditivos conocidos tales como el furfural, el pirrol-2-aldehído, el N-metilpirrol-2-aldehído (patente belga nº 804.358), la hidracina y la dimetil-1,1-hidracina (patente belga nº 804.359), el benzoato de etilo, la hexametilfosforotriamida, la trimetilfosfina y el cicloheptatrieno. De manera también conocida, el catalizador puede ser prepolimerizado con una α -olefina en una relación $\frac{\alpha\text{-olefina}}{\text{TiCl}_3}$ de 0,5 a 30 para evitar la decantación en los circuitos de inyección de las autoclaves de polimerización.
- 5.
 - 10.

- Como ya se ha expuesto más arriba, la actividad de los elementos catalíticos de la presente invención es no solamente superior a la de los catalizadores comerciales sino además superior a la de los catalizadores comerciales tratados según los procedimientos de la técnica anterior. Se sabe que es corriente, para comparar la actividad de sistemas catalíticos empleados en procedimientos de polimerización diferentes y principalmente en procedimientos de duraciones diferentes que operan a presiones diferentes, expresar dicha actividad α en gramos de polímero por gramo de TiCl_3 contenido en el sistema catalítico, por hora y por atmósfera. Así, se ha comprobado en el caso del polipropileno que un catalizador comercial que tenga una actividad de 58 llega a una actividad de 89 cuando es tratado según el procedimiento de la patente francesa nº 2.160.873 y a una actividad de 120 cuando es tratado según el procedimiento de la invención. Por último, el envejecimiento de los elementos catalíticos según la invención se caracteriza por una ligera disminución de la actividad y por un mantenimiento o una mejora de la estereoespecificidad, contraria
- 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

mente a los catalizadores comerciales que experimentan una mejora de la actividad y un descenso brutal de la estereoespecificidad que los hace inadecuados para la obtención de numerosas calidades de polímeros.

5. Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención y no deberían en caso alguno limitarla. Así, los éteres diisocamílico y di-n-butílico podrán ser reemplazados por cualquier otro éter cuyo complejo formado con $TiCl_4$ fuese reconocido, como el suyo, soluble a 55°C en el tetracloruro de titanio o un hidrocarburo aromático.

EJEMPLO 1

- Se pone en suspensión un cloruro mixto de titanio y aluminio $TiCl_3$ 1/3 $AlCl_3$ vendido por TOHO TITANIUM bajo la denominación TAC 191, en un recipiente de vidrio Pyrex, en tetracloruro de titanio en presencia de éter diisocamílico (EDIA).
- Las relaciones molares de los constituyentes de la suspensión son $\frac{EDIA}{TiCl_3} = 1$ y $\frac{EDIA}{TiCl_4} = 0,15$. El tetracloruro de titanio es utilizado sin purificación especial, mientras que el éter ha sido secado sobre tamiz molecular y destilado sobre hidruro de calcio. La suspensión agitada por un barrote imantado es dispuesta rápidamente a la temperatura T para una duración de 15 minutos. Al final de la operación, se separa el elemento catalítico y luego se lava tres veces a 20°C poniéndolo en suspensión en el heptano a una concentración de 0,25 a 2 moles/l y se activa inmediatamente por el monoclorodietilaluminio en la relación molar 1:1. Para estabilizar su estructura, el heptano empleado ha sido desgasificado por borboteo de nitrógeno, secado sobre una columna de tamiz molecular y destilado sobre aluminohidruro de litio, mientras que el activador no ha sufrido purificación especial.

En un matraz de 0,5 litro, seco y purgado por medio de nitrógeno, se introduce sucesivamente el heptano seco y pu rificado, el sistema catalítico y el propeno purificado sobre alúmina activada y sobre tamiz molecular hasta alcanzar la —

5. presión atmosférica a 60°C. Se mantiene constante esta presión durante la polimerización por introducción de propileno gaseoso. Después de una hora de polimerización, se vierte el contenido del matraz sobre un filtro Büchner sin desactivación del catalizador y sin lavado. El polvo de polipropileno retenido

10. por el filtro es secado hasta un peso constante por evaperación del disolvente. Se recupera las partes solubles que se seca hasta un peso constante. Se determina el porcentaje de polímero insoluble teniendo en cuenta el activador arrastrado — con las partes solubles. En la tabla I, se expresa la actividad catalítica en gramos de polipropileno por gramo de $TiCl_3$,

15. por hora y por atmósfera y la estereoespecificidad σ se expresa en % de insoluble en el heptano a 60°C.

TABLA I

20. Ensayo	1	2	3	4	5	6	7	8
T°C	—	55	65	75	85	95	105	115
Δ	58	77	105	113	115	106	99	90
σ	94,0	88,5	90,5	93,9	95,0	95,3	94,9	93,9

25. El ensayo 1 corresponde al producto comercial de — referencia que no ha sufrido tratamiento alguno. Además, la — superficie específica medida por medio de un sorptmetro PERKIN-ELMER 212 D contrastado según la norma BS 4359/1 es de 69 m²/gr. para el ensayo 4 contra solamente 21 m²/gr. para el ensayo 1;

30. la porosidad, definida por el volumen de los microporos de —

diámetro inferior a 200 \AA y medida por medio de un porosímetro de mercurio CARLO ERBA, es de $0,115 \text{ cm}^3/\text{gr.}$ para el ensayo 4 contra solamente $0,023 \text{ cm}^3/\text{gr.}$ La estructura cristalina de los elementos catalíticos correspondientes a los ensayos 5 y 6 ha sido determinada gracias al espectro de difracción de rayos X y comparada con la del producto de referencia (ensayo 1). Las rayas características de este espectro corresponden a los planos de distancia reticular $5,81 \text{ \AA}$ y $1,755 \text{ \AA}$ y permiten calcular por la fórmula de Scherrer las dimensiones de las cristalitas según el eje de simetría hexagonal (c) y en la dirección perpendicular a este eje (a) (Journal of Catalysis - 28 - 351). Los resultados de estas mediciones están reunidos en la tabla II.

TABLA II

15.

Ensayo	1	5	6
c (\AA)	308	210	228
a (\AA)	412	520	490

20.

EJEMPLO 2

Se trata el cloruro mixto de titanio y aluminio TAC 191 según la misma secuencia de operaciones que en los ensayos 2 a 8 y se conduce la prueba de polimerización del propileno igualmente en condiciones idénticas. No obstante, las relaciones molares $\frac{\text{EDIA}}{\text{TiCl}_3}$ y $\frac{\text{EDIA}}{\text{TiCl}_4}$ y la duración t han sido modificadas y están reseñadas en la tabla III.

30.

pasa a Tabla III

TABLA III

Ensayo	T°C	$\frac{\text{EDIA}}{\text{TiCl}_3}$	$\frac{\text{EDIA}}{\text{TiCl}_4}$	t/mm	α	σ
5. 9	95	0,5	0,075	15	92	92,6
10	95	3	0,45	15	97	93,7
11	95	1	1	15	108	93,8
12	95	0,075	0,15	15	110	93,8
13	95	1	0,15	6	92	95,0
10. 14	100	1	1	2	116	94,1

EJEMPLO 3

Se trata el cloruro mixto de titanio y aluminio TAC 191 en las condiciones de los ensayos 2 a 8 reemplazando el éster diisobutílico por el éster di-n-butílico (EDNB) y a una temperatura T de 95°C. Se conduce la prueba de polimerización del propileno como en los ejemplos 2 a 8. Se mide una actividad catalítica α de 85 y una estereoespecificidad σ de 91,1.

EJEMPLO 4

Se pone en suspensión el cloruro de titanio y aluminio TAC 191 en presencia de éster diisobutílico en una mezcla de tetracloruro de titanio y tolueno, siendo la relación volumétrica $\frac{\text{TiCl}_4}{\text{tolueno}}$ igual a 0,7. Se emplea tolueno desgasificado por borboteo de nitrógeno, secado sobre una columna de tamiz molecular y destilado sobre aluminohidruro de litio. Se conduce entonces el tratamiento a 85°C en las condiciones de los ensayos 2 a 8, con excepción de la duración que es de 60 minutos. Al término de la prueba de polimerización del propileno, conducida como en los ejemplos precedentes, se mide una actividad catalítica α de 120 y una estereoespecificidad σ de 92,0.

EJEMPLO 5

- Se utiliza el elemento catalítico preparado en las condiciones del ensayo 5 del ejemplo 1 conjuntamente con un activador de fórmula $Al(C_8H_{17})_3$ para polimerizar el etileno a una temperatura de 260°C y bajo una presión de 1.500 atmósferas. Se emplea el activador en una relación atómica $\frac{Al}{Ti}$ igual a 3 y el tiempo de permanencia en el reactor autoclave agitado es de 34 segundos. En estas condiciones, el rendimiento catalítico es de 2,7 kg de polímero por mililitro de titanio.
5. El polietileno así obtenido tiene una masa volúmica de 0,940 gr/cm^3 , un índice de fluidez (medido según la norma ASTM 1238 -62T) de 0,5 y una masa molecular media en peso de 96.000. El porcentaje de buteno-1 medido en los circuitos de reciclado es del 2,4% en peso.

15.

EJEMPLO 6

- Se co Tritura el elemento catalítico preparado en las condiciones del ensayo 5 del ejemplo 1 durante 2 horas con cloruro de magnesio y luego es utilizado conjuntamente con el activador de tri-n-octil-aluminio para polimerizar el etileno en un reactor autoclave agitado a una temperatura de 260°C y bajo una presión de 1.200 atmósferas. El activador es empleado en tal cantidad que la relación atómica $\frac{Al}{Ti}$ sea igual a 3. En estas condiciones, el rendimiento catalítico es de 5,5 kg. de polímero por mililitro de titanio; el polietileno obtenido tiene una masa volúmica de 0,962 gr/cm^3 y una masa molecular media en peso de 93.000. El porcentaje de buteno-1 medido en los circuitos de reciclado es del 2,2% en peso.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 7

- Se utiliza los elementos catalíticos de acuerdo con los ensayos 1, 5 y 6 del ejemplo 1 conjuntamente con el acti-
- 30.

vador de monoclorodietilaluminio para polimerizar el buteno-1 a 60°C en solución en el metilciclohexano, siendo la presión de buteno-1 igual a 0,75 atmósfera y la presión total de 1,075 atmósfera. La tabla IV que sigue recoge los resultados

5. de actividad catalítica λ en gramos de polibuteno-1 por gramo de $TiCl_3$, por hora y por atmósfera, de isotacticidad δ medida por el porcentaje de polímero insoluble en el éter dietílico hirviendo, y vuelve a llamar T a la temperatura de tratamiento de los elementos catalíticos utilizados.

10.

TABLA IV

Ensayo	T°C	λ	δ %
15	—	83,7	94,8
16	85	112,7	97,0
15. 17	95	117	97,7

EJEMPLO 8

- Se trata el cloruro mixto de titanio y aluminio TAC 191 por el éter di-n-butílico según la secuencia de operaciones del ejemplo 1, a la temperatura de 85°C con excepción de
20. la operación de lavado que es efectuada a 20°C por puesta en suspensión en un diluyente no inerte tal como el tolueno. Se ha hecho variar las relaciones molares $\frac{EDNB}{TiCl_3}$ y $\frac{EDNB}{TiCl_4}$ como se ha indicado en la tabla V, en la que están recopilados también los resultados de polimerizaciones de buteno-1 en solución
25. efectuadas de acuerdo con las condiciones del ejemplo 7. El ensayo 15 podrá constituir una referencia de comparación.

30.

TABLA V

Ensayo	$\frac{\text{EDNB}}{\text{TiCl}_3}$	$\frac{\text{EDNB}}{\text{TiCl}_4}$	α	$\sigma \%$
5. 18	1	0,15	81	97,7
19	1	1	109	97,2

EJEMPLO 9

Se utiliza el elemento catalítico preparado en las condiciones del ensayo 5 del ejemplo 1 conjuntamente con el activador de monoclorodietilaluminio para polimerizar el buteno-1 en masa. En un reactor de 50 litros provisto de un agitador de cinta helicoidal y purgado con nitrógeno, se introduce 40 litros de monómero y se elevan a la temperatura de polimerización escogida. El buteno-1 empleado comprende 100 ppm de butadieno-1,3 y, después del secado sobre tamiz molecular y de la filtración sobre lana de vidrio, 6 ppm de agua. Se introduce sucesivamente en el reactor una solución a 10 miligramos/litro en el metilciclohexano de activador bajo hidrógeno, luego el hidrógeno hasta la presión parcial deseada y por último una suspensión del elemento catalítico de la invención en el metilciclohexano bajo nitrógeno. Después del final de la polimerización, la solución de polibuteno es enviada hacia el reactor de lavado donde es puesta en contacto primeramente con 250 ml. de isopropanol durante 30 minutos y luego en dos ocasiones con 20 litros de agua a 60°C durante 30 minutos. Se introduce entonces con agitación una solución de una mezcla de antioxidante y estabilizante. La solución de polibuteno es enviada hacia un reactor de 30 litros donde el buteno-1 se evapora y el polímero se cristaliza. Se seca en estufa ventilada a 55°C y luego se muele y granula.

El índice de fluidez del polímero obtenido es medido según la norma ASTM 1238-62T y su isotacticidad es medida por el porcentaje de polímero insoluble en el éter dietílico hirviendo. Las propiedades dinamométricas en tracción han sido -
 5. determinadas según la norma ISO 527 a partir de placas moldeadas a 180°C por compresión dejadas durante 8 días en reposo.

Los resultados de los ensayos 20 a 26, en los que se ha hecho variar la presión parcial de hidrógeno H_2 , expresada en atmósferas y la temperatura T_1 de polimerización, están recogidos en la tabla VI. El umbral de fluencia SF y la resistencia a la rotura RR están expresados en la misma en kg/cm^2 , el alargamiento a la rotura AR y la isotacticidad α en %, el índice de fluidez IF en gr./10 minutos, la actividad catalítica α en gramos de polibuteno-1 por gramo de $TiCl_3$ y por hora.

15.

TABLA VI

Ensayo	20	21	22	23	24	25	26
$T_1, ^\circ C$	50	60	60	60	60	70	80
H_2	1	0,1	0,3	1	2	0,2	0,5
α	1050	1235	1680	1660	1590	1840	2505
IF	2,75	0,14	0,9	4,6	25	1,3	28
α	97,7	97,8	98,5	97,5	97,5	97,9	93,2
SF	186	172	184	192	220	165	—
RR	359	424	414	381	336	393	—
AR	291	345	337	331	321	334	—

25.

EJEMPLO 10

Se utiliza el elemento catalítico correspondiente al ensayo 1 del ejemplo 1 conjuntamente con el activador de monoclodietilaluminio para polimerizar el buteno-1 en masa en -
 30. las condiciones operatorias del ejemplo 9. Se realiza el ensa

POOR
QUALITY

- yo 29 con adición de furfural al medio reaccional a reacción de 0,3 mmol por litro de buteno-1; se introduce el aditivo en el reactor bajo forma de una solución de 200 moles por litro en el metilciclohexano de furfural de pureza superior al 99% seco sobre tamiz molecular y almacenado al resguardo de la luz. En la tabla VII que recoge los resultados, los símbolos tienen la misma significación que en el ejemplo 9.

TABLA VII

Ensayo	T ₁ ,°C	PH ₂	α	IF	σ	SF	RR	AR
27	60	0,2	975	1,6	95,8	157	221	175
28	60	0,7	1014	9	87,8	128	208	223
29	60	0,7	1256	4,9	97,6	207	285	251

EJEMPLO 11

15. Se reproduce los ensayos 20, 23 y 26 del ejemplo 9 añadiendo furfural al medio reaccional según una concentración C expresada en milimoles por litro de buteno-1. Los resultados correspondientes están recogidos en la tabla VIII donde vuelve a llamarse también T₁ a la temperatura de polimerización.

20.

TABLA VIII

Ensayo	T ₁ ,°C	C	α	σ	SF	RR	AR
30	50	0,1	945	99,2	—	—	—
31	60	0,3	1920	97,1	212	400	320
32	80	0,1	2260	97,0	—	—	—

25.

EJEMPLO 12

- Se utiliza el elemento catalítico preparado en las condiciones del ensayo 19 conjuntamente con el activador de monoclorodietilaluminio para polimerizar el buteno-1 en las condiciones del ensayo 21, y en presencia de 0,1 milimol por

30.

TABLA X

Ensayo	% C ₂ H ₄	PH ₂	∠	σ	RR
37	0,78	0,8	1040	94,4	313
38	0,93	0,7	1450	98,2	384

EJEMPLO 15

En un reactor autoclave de 4 litros agitado mecánicamente, calentado a 60°C y conteniendo una cantidad b de bute no-1 y una cantidad p de propeno líquidos, se añade 0,1 milimol de furfural por litro de mezcla de monómero. Se efectúa luego la polimerización a 60°C durante una hora, bajo una presión parcial de hidrógeno de 0,5 bar y por medio de un sistema catalítico que comprende 10 milimoles/litro de activador de monoclorodietilaluminio y un milimol/litro del elemento preparado en las condiciones del ensayo 5 del ejemplo 1. El copolímero obtenido es desactivado por el alcohol isopropílico y luego lavado con agua a 75°C, secado y pesado. Se mide así la actividad catalítica α en $\text{gr/grTiCl}_3/\text{h}$, después de lo cual se determina la isotacticidad σ por disolución en el éter dietílico hirviendo, el índice de fluidez (norma ASTM 1238-62T) y la tasa molar P de secuencia propeno por espectrometría infrarroja. Estos resultados están recogidos en la tabla II:

TABLA XI

Ensayo	b (kg)	p (kg)	∠	σ%	IF	P%
39	3,85	0,08	1170	99,5	22	1,5
40	3,91	0,175	1210	98,5	2,4	5,6
41	3,21	0,31	1110	96,4	3,9	17,7

EJEMPLO 16

En un reactor autoclave de 4 litros agitado mecánicamente, calentado a 65°C y conteniendo 1,4 litro de buteno-1, 0,7 litro de propeno y 0,7 litro de metilciclohexano, se efectúa la polimerización durante 2 horas bajo una presión parcial de hidrógeno de 0,5 bar y por medio de un sistema catalítico que comprende 10 milimoles/litro de activador de monoclorodietilaluminio y 0,2 milimol/litro del elemento preparado en las condiciones del ensayo 5 del ejemplo 1. El copolímero obtenido es desactivado por el isopropanol, lavado con agua a 75°C, secado y pesado. Sus principales propiedades, determinadas como antes, son las siguientes:

$$\begin{aligned} \alpha &= 990 \text{ gr/grTiCl}_3/\text{h} & \beta &= 39\% \\ \text{IF} &= 67 & \text{P} &= 55\% \end{aligned}$$

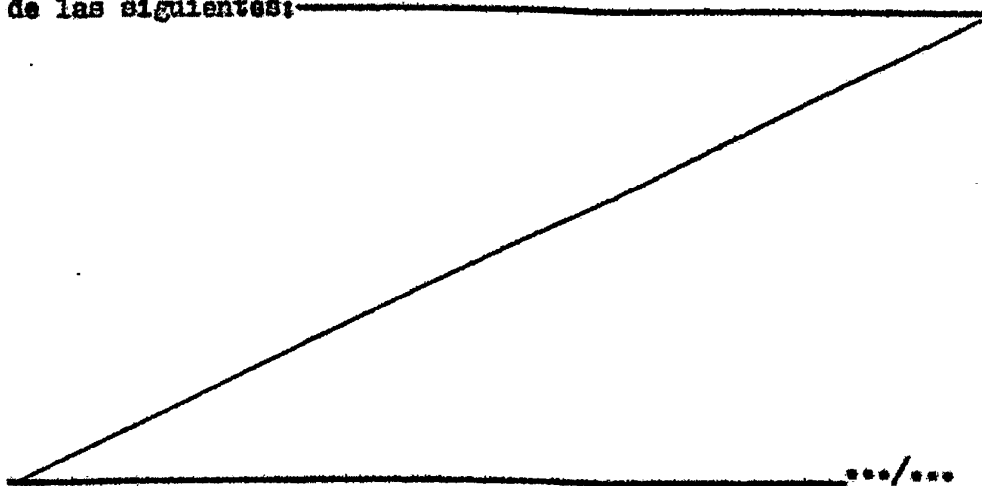
15.

N O T A

La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente legislación, debiera recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ELEMENTOS CATALITICOS DE FORMULA $\text{TiCl}_3(\text{AlCl}_3)_x (\text{E}, \text{TiCl}_4)_y$ ", con Proridad de la Solicitud de Patente en Francia nº 75/37 456 de fecha 8 de Diciembre 1.975, según las características esenciales de las siguientes:

25.

30.



REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de preparación de elementos catalíticos de fórmula $TiCl_3(AlCl_3)_x (E, TiCl_4)_y$, en el que x está comprendido entre 0,08 y 0,19, E es un éter tal que el complejo $(E, TiCl_4)$ sea soluble a 55°C en el tetracloruro de titanio o un hidrocarburo aromático, e y está comprendido entre 0,003 y 0,03, caracterizado porque se hace reaccionar el cloruro mixto de titanio y aluminio $TiCl_3 \ 1/3 \ AlCl_3$ de forma cristalina Δ preactivado por trituración con un complejo de tetracloruro de titanio $TiCl_4$ y de un éter E; encontrándose dicho complejo en solución en el tetracloruro de titanio o en un hidrocarburo aromático y estando comprendida la temperatura de reacción entre 55 y 130°C.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 70 y 115°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la duración de la reacción está comprendida entre 1 y 60 minutos.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar $\frac{EDIA}{TiCl_4}$ o $\frac{EDNB}{TiCl_4}$ está comprendida entre 0,05 y 1.

- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar $\frac{EDIA}{TiCl_3}$ o $\frac{EDNB}{TiCl_3}$ está comprendida entre 0,05 y 8.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción va seguida por una operación de lavado por puesta en suspensión en un hidrocarburo aromático.

- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual los elementos catalíticos obtenidos poseen en su espectro de

difracción de rayos X rayas correspondientes a los planos de -
distancia reticular 1,755 Å, 2,635 Å y 5,81 Å, y tienen circunferencias
liticas cuya dimensión según el eje de simetría correspondiente
a la distancia reticular de 5,81 Å está comprendida entre 190
5. y 250 Å.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éter E es escogido entre el éter diisobutílico y el éter di-n-butílico.

9ª.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ELEMENTOS CATALITICOS DE FORMULA $TiCl_3(AlCl_3)_x (E, TiCl_4)_y$ ".

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veintiuna hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

9 DIC. 1976

15.

SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.

Firmado: M. De Jorros Jorquera