



(10) ES	(11) NUMERO 456.358	(12) A I
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 28-2-77	

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES: (31) NUMERO EE.UU. de A.	(32) FECHA 12 de octubre 1.976	(33) PAIS 731.267
--	-----------------------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(34) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F; B01J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(4) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ALFA-OLEFINAS

(7) SOLICITANTE DE

STAUFFER CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Westport, Connecticut 06880, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR DE

Gregory G. Arzoumanidis

(73) TITULAR DE

(74) REPRESENTANTE

CUNEZ-ACEBO Y MODET.

**POOR
QUALITY**

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la polimerización de alfa-olefinas, en presencia de un componente catalítico específico.

5 Los sistemas catalíticos compuestos de un haluro de titanio y de un compuesto de organoaluminio han sido utilizados ampliamente en la polimerización de alfa-olefinas. Sin embargo, el sistema catalítico dicomponente básico tiene desventajas que los investigadores de la técnica anterior han reconocido e intentado evitar.

10 De este modo, con algunas alfa-olefinas estos sistemas se traducen generalmente en la formación de un polímero que tiene una cantidad sustancial de polímero soluble amorfo o hidrocarbonado, que debe separarse del producto insoluble cristalino o hidrocarbonado deseado. La producción de polímeros cristalinos estereorregulares constituye un objetivo particularmente deseable en muchos procesos de polimerización de olefinas.

15 Además de obtener polímeros estereorregulares, la actividad catalítica es un factor importante en este campo. Por lo tanto, es económicamente importante que se formen mayores cantidades de polímero por unidad de tiempo y por unidad de catalizador empleado en el proceso de polimerización.

20 En la técnica se han propuestos varios desarrollos para resolver los problemas antes citados. Así, se sabe que la reducción de tetrahaluro de titanio con aluminio o hidrógeno seguido por molturación, proporciona un catalizador de mayor actividad cuando el componente molturado se mezcla con un compuesto de organoaluminio. Sin embargo, la mayor actividad está equilibrada por la producción de grandes cantidades de polímero amorfo. La Patente USA No. 3.701.763 de S. Wada et al describe que pueden proporcionarse polímeros estereorregulares si el com-

ponente de tricloruro de titanio se pulveriza en presencia de una gran cantidad de componentes auxiliares, incluyendo ciertos éteres, aminas y cetonas, de carácter alifático y aromático, hasta que no puede identificarse el tipo alfa o gamma de modelo de difracción con rayos X de la forma cristalina del tricloruro de titanio, extractándose con ciertos disolventes la composición resultante de tricloruro de titanio. En la Patente USA No. 3.850.899, igualmente de S. Wada et al., el disolvente utilizado para extraer la composición de tricloruro de titanio puede ser uno elegido entre dichas cetonas. El empleo de cetonas alifáticas y aromáticas se describe también en la Patente USA No. 3.210.232 de H. D. Lyons y C. W. Moberly, la cual describe la adición in situ de estas cetonas a un proceso de polimerización que utiliza el catalizador convencional de alquilaluminio-tricloruro de titanio, al objeto de maximizar la producción de polímero estereorregular.

Si bien se imparte cierta mejora sobre las propiedades del polímero resultante, muchos de los componentes auxiliares de la técnica anterior presentan desventajas ya que no se traducen en una mejora en las propiedades del polímero. Por ejemplo, se ha encontrado recientemente que la hexametilfosforamida, un componente auxiliar ampliamente utilizado, resulta carcinogénico y que la dimetilpropionamida se considera como un carcinógeno posible. Mucho de los éteres empleados como componentes auxiliares son líquidos autooxidables, altamente inflamables, capaces de producir peróxidos explosivos.

Las cetonas aromáticas tales como benzofenona y benzofenonas sustituidas, son fotosensibilizadores conocidos, cuya característica podría afectar a la estabilidad del polímero resultante.

Otras cetonas aromáticas, tal como benzantrona y benzo-suberona, han resultado proporcionar polímeros que tienen un bajo contenido isotáctico.

5 Se ha encontrado ahora, de acuerdo con esta invención, que los sistemas catalíticos que contienen cetonas terpénicas seleccionadas resultan eficaces para la preparación de poliolefinas, evitando muchos de los inconvenientes inherentes en los componentes auxiliares de la técnica anterior.

10 El componente catalítico de esta invención comprende un material de tricloruro de titanio y una cetona monoterpénica monocíclica saturada o una cetona monoterpénica bicíclica. Cuando se activa mediante un compuesto de organoaluminio, se obtiene un catalizador que proporciona polímeros de una estereorregularidad mejorada.

15 Más particularmente, el constituyente crítico de esta invención es una cetona monoterpénica seleccionada. Por el término "cetona monoterpénica" tanto en las reivindicaciones como en la presente memoria, se quiere dar a entender una cetona basada en dos unidades isopreno y que contienen 10 átomos
20 de carbono. Las cetonas monoterpénicas adecuadas para utilizarse en esta invención son monocíclicas saturadas o bicíclicas. Ejemplos de cetonas monocíclicas saturadas incluyen mentona y carvomentona. Ejemplos de cetonas monoterpénicas bicíclicas incluyen tujona, carona, verbanona, verbenona, canfor y
25 fencona. Igualmente, se pueden utilizar mezclas de dos o más de dichas cetonas monoterpénicas.

30 El material de tricloruro de titanio que es adecuado para utilizarse en la presente invención, se puede producir de distintos modos, incluyendo: (a) reducción de tetracloruro de titanio con un metal tal como aluminio o titanio, tras lo cual el material de titanio reducido se moltura o no se moltura, pre-

firiéndose este último; (b) reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno; (c) reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto organometálico tal como un alquil-aluminio; o (d) molturación de una combinación de tricloruro de titanio y un haluro de un metal del Grupo III, tal como haluro de titanio. Ejemplos de materiales de partida de tricloruro de titanio adecuados son ya bien conocidos en la técnica y se describen en diversas publicaciones y patentes, incluyendo las Patentes USA Nos. 3.639.375 y 3.701.763, las cuales se incorporan aquí con fines de referencia, para demostrar el tipo de material de partida de tricloruro de titanio que ha de ser utilizado en la presente invención.

La cetona monoterpénica se utiliza en una cantidad de 2 a 15 % en peso aproximadamente del material de tricloruro de titanio y con preferencia de 2,5 a 10 % aproximadamente. El peso total del material de tricloruro de titanio se considera en el cálculo de la cantidad de cetona monoterpénica, por lo que se considera $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ y no simplemente la parte TiCl_3 del material cuando se utiliza el haluro de titanio reducido con aluminio.

En la práctica de esta invención es preferible pulverizar el material de tricloruro de titanio con la cetona monoterpénica antes de la activación con el compuesto de organoaluminio. La molturación se puede efectuar en un molino de bolas o en otro aparato de reducción adecuado en ausencia de diluyentes y en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argon, que esté sustancialmente libre de oxígeno, agua y otros venenos catalíticos, a una temperatura y durante un periodo de tiempo que resulten adecuados para reducir la mezcla allí contenida a una composición pulverulenta que cuando se combina con compuestos

de organoaluminio produce un catalizador que tiene buena actividad y estereorregularidad en la polimerización de alfa-olefinas.

5 Generalmente, si se utilizan molinos de bolas convencionales; la molturación deberá tener lugar durante un periodo de tiempo de 30 a 90 horas aproximadamente a una temperatura de unos 30 a 70°C aproximadamente. Se obtienen resultados especialmente buenos cuando la temperatura se mantiene entre 45 y 65°C aproximadamente, con preferencia entre 50 y 60°C aproximadamente, efectuándose la molturación durante un periodo de tiempo de 40 a 80 horas aproximadamente. Un aparato adecuado para llevar a cabo la molturación se describe en la Patente USA No. 3.688.992 de A. Schallis. Según este aparato particular, el cual tiene una rápida velocidad de molturación, se pueden utilizar tiempos de molturación más cortos, por ejemplo 3-12 horas, si bien también se pueden emplear tiempos más largos.

10 Cuando se miden las temperaturas, la temperatura real en el interior del aparato de molturación puede medirse directamente o bien se puede extrapolar a partir de experimentos anteriores.

15 Con frecuencia es deseable utilizar un tercer componente en la práctica de esta invención. Este tercer componente puede funcionar para mejorar adicionalmente la estereorregularidad del polímero, para mejorar la actividad del catalizador o para evitar la aglomeración del componente catalítico cuando se pulverizan conjuntamente el material de tricloruro de titanio y la cetona monoterpénica. El empleo de tales compuestos se describe en la solicitud USA copendiente No. de Serie 643.438, presentada el 22 de diciembre de 1.975. Dicho compuesto parece controlar el comportamiento agregativo de las partículas finalmente divididas producidas durante la operación de molturación

y asegura la estabilidad del producto pulverulento resultante reteniendo la separación de las partículas individuales sin prácticamente ninguna aglomeración. Este tercer componente puede ser un compuesto iónico o un compuesto polar.

5 A continuación se ofrecen ejemplos representativos de tales compuestos iónicos:

1) Las sales iónicas de metales del Grupo IA. Como ejemplos pueden citarse las sales haluro tales como fluoruro de litio, cloruro de litio, bromuro de litio y yoduro de litio
10 y los haluros análogos de los elementos sodio, potasio, rubidio y cesio. Las sales de metales alcalinos de otros aniones comunes tales como sulfato, nitrato, estearato, borato, silicato, aluminato, citrato y tiosulfato, pueden considerarse también dentro de esta clase.

15 2) Las sales iónicas de los iones metálicos del Grupo IIA que son análogas a las sales indicadas anteriormente en la subclase 1;

3) Las sales iónicas de los metales de transición. Particularmente se prefiere las sales estearato de cobre y zinc;

20 4) Sales de amonio cuaternario de fórmula general $R_4N^+X^-$ en donde R es hidrógeno, alquilo o arilo y X es haluro o sulfato. Los hidrocioruros, hidrobromuros e hidroyoduros de trialquilo, preferiblemente los compuestos trialquilo C_1-C_4 de los mismos, constituyen ejemplos de compuestos adecuados. Un
25 compuesto ejemplificativo es el hidrocioruro de trietilamina;

30 5) La sal de amonio soluble en agua, finamente dividida, de un amidopolifosfato en donde prácticamente todas las partículas tienen un diámetro inferior a 5 micras. Este compuesto se forma por reacción en fase vapor seca de P_2O_5 con amoniaco anhidro, tal y como se describe en la Patente USA No.

2.122.122 de Woodstock. Un análisis típico para dicho producto es:

	<u>%</u>
P ₂ O ₅	76,1
NH ₃ , libre	15,4
5 NH ₃ , total	22,4
N amida como NH ₃	7
pH (solución al 1 %)	5,6

10 Un producto adecuado de este tipo se encuentra disponible bajo la marca registrada "Victamide" de Victor Chemical Division de Stauffer Chemical Company, Westport, Connecticut.

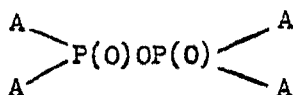
15 6) Las sales de triácidos alifáticos, preferiblemente los triácidos alquílicos C₁-C₄ y los derivados hidroxisustituídos de tales ácidos. Uno de tales ácidos es ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, el cual es ácido cítrico. Se prefieren las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos así como las sales de metales de transición, mezcladas con uno de los anteriores aniones. Dos compuestos que son eficaces resultan ser el citrato cálcico y el citrato férrico-amónico. El empleo de las sales de ácidos dicarboxílicos, tales como los 20 tartratos, no es eficaz;

7) Los alquilsulfatos de metales alcalinos, preferiblemente los compuestos sustituidos con alquilo C₁-C₁₈. Un compuesto adecuado es dodecilsulfato de sodio.

25 Preferiblemente, como compuestos iónicos adecuados como tercer componente, se utilizan los haluros de metales alcalinos y los halógenos no gaseosos.

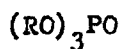
Ejemplos de compuestos polares útiles como tercer componente en la presente invención son:

1) Pirofosfatos ácidos de alquilo de fórmula:



5 en la que A se elige del grupo consistente en OR y OH, en donde R es alquilo C₁-C₄, con la condición de que por lo menos uno de los radicales A sea OR. Como ejemplos se pueden citar los pirofosfatos ácidos de dialquilo C₁-C₄, por ejemplo pirofosfatos ácidos de dimetilo, tal como pirofosfato ácido de dimetilo;

2) fosfatos de trialquilo de fórmula:



10 en donde R es un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₆. Un compuesto preferido seleccionado de esta clase consiste en fosfato de tributilo.

3) compuestos de silicio poliméricos seleccionados del grupo consistente en sílice amorfa y los xilosanos.

15 La sílice amorfa ha sido definida como sílice polimerizada sustancialmente deshidratada que puede ser considerada como un polímero de condensación de ácido silícico. Una sílice amorfa adecuada que puede ser usada en la presente invención es sílice coloidal. La misma se puede encontrar en el comercio, por ejemplo, bajo la marca registrada "Cab-O-Sil" de Cabot Corporation, que comprende partículas de sílice coloidal sinterizadas conjuntamente en formaciones de tipo cadena.

20

Igualmente resultan útiles como tercer componente en esta invención los siloxanos. Estos son compuestos de cadena recta, análogos a los hidrocarburos parafínicos, consistentes en átomos de silicio enlazados a oxígeno y dispuestos de tal modo que cada átomo de silicio está enlazado con dos átomos de

25

oxígeno. Los siloxanos preferidos son aquellos que están sustituidos por alquilo C₁-C₄, por ejemplo hexametilsiloxano y polidimetilxilosano;

4) ácidos dialquilfosfóricos de fórmula



en donde R es un grupo alquilo, preferiblemente alquilo C₁-C₆. Uno de tales compuestos que resulta de utilidad es ácido diisoamilfosfórico en donde el grupo alquilo es el grupo isoamilo;

10 5) los maleatos y fumaratos de dialquilo, preferiblemente los maleatos y fumaratos de dialquilo C₁-C₄. El maleato de dietilo consiste en uno de tales compuestos que resulta eficaz;

15 6) el producto de reacción de un compuesto de fórmula (C₆H₅)₂Si(OH)₂ con un titanato de fórmula Ti(OR)₄ en donde R es un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₄. Este tipo de producto se puede formar de acuerdo con la Patente USA No. 3.758.535 de L. Vizurraga;

20 7) los compuestos de fórmula RCONH₂ en donde R es alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₁₈, y las alquilamidas poliméricas. La propionamida, estearamida y poli-acrilamida constituyen tres terceros componentes representativos de esta clase de compuestos;

25 8) un sólido elemental seleccionado del grupo consistente en grafito, carbón amorfo y azufre. Dos sustancias preferidas de este grupo son grafito, el cual es una de las formas alotrópicas cristalinas del carbón (siendo la otra el diamante) y azufre;

9) almidón;

10) las alquilcetonas con la condición de que el número total de átomos de carbono en los dos grupos alquilo oscile entre 20 y 30. Algunas cetonas ejemplificativas son la urona, la cual tiene la fórmula $(C_{11}H_{23})_2CO$, y 14-heptacosanona, que tiene la fórmula $(C_{13}H_{27})_2CO$;

11) epóxidos y sus derivados poliméricos. Dos compuestos de esta clase incluyen el diepóxido de ciclohexenocarboxilato de ciclohexenilmetilo y poli(óxido de etileno) el cual es un polímero soluble en agua preparado por polimerización de óxido de etileno, por ejemplo mediante el empleo de catálisis alcalina;

12) los boratos de trialquilo, preferiblemente los boratos de trialquilo C_1-C_4 . Un compuesto representativo de este grupo es el borato de trimetilo;

13) urea y ureas alquil-sustituídas, preferiblemente ureas alquil(C_1-C_4)-sustituídas. Dos compuestos de esta clase son la urea misma y tetrametilurea;

14) los ácidos alquilendiaminatetraacéticos, preferiblemente sus compuestos alquilenos C_2-C_4 . Un compuesto preferido es ácido etilendiaminatetraacético;

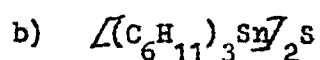
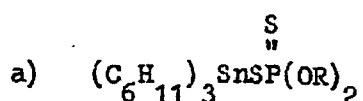
15) los éteres de celulosa solubles en agua incluyendo metilcelulosa y carboximetilcelulosa sódica;

16) los colorantes de ftalocianina incluyendo ftalocianina de cobre, ftalocianina de cobre clorada y ftalocianina de cobre sulfonada. El compuesto preferido es ftalocianina de cobre;

17) los acrilatos C_1-C_4 . Un reactivo preferido consiste en acrilato de metilo;

18) compuestos de fórmula $(PNX_2)_n$ en donde X es cloro o bromo y n es 2 a 4. Un compuesto preferido es $(PnCl_2)_n$ en donde n es 3 ó 4;

19) compuestos de fórmulas:



en donde R es alquilo C_1-C_6 .

Los métodos para preparar los anteriores compuestos se ofrecen en

10 a) Patente belga No. 783.532 y b) Patente USA No. 3.264.177, respectivamente; y

20) las alfa-olefinas no gaseosas, tal como 1-eicoseno. Pueden emplearse también mezclas de dos o más terceros componentes, incluyendo mezclas de los tipos polares e iónicos.

15 Los compuestos polares preferidos son las amidas descritas en 7) y las alquilcetonas descritas en 10).

La cantidad empleada de tercer componente es muy pequeña. Generalmente, resulta eficaz de 0,1 a 100 % en peso aproximadamente de la cetona monoterpénica. Una cantidad preferida es de 0,2 a 30 % en peso aproximadamente, prefiriéndose en particular una cantidad de 4,5 a 20 % en peso aproximadamente.

25 Compuestos de organoaluminio adecuados incluyen aquellos convencionalmente usados como componentes catalíticos para la polimerización de alfa-olefinas. Ejemplos de los mismos incluyen trialquilaluminio, sesquihaluros de alquilaluminio, halu-

ros de dialquilaluminio, dihaluros de alquilaluminio, alcóxidos de alquilaluminio, alcoxihaluros de alquilaluminio, etc.

El grupo alquilo individual de estos compuestos puede tener de 1 a 18 átomos de carbono y los compuestos pueden tener hasta 40 átomos de carbono. A continuación se ofrecen ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados: trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio, tridodecilaluminio, sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, sesquibromuro de dietilaluminio y mezclas de los anteriores. Los haluros de dialquilaluminio, tal como cloruro de dietilaluminio, se prefieren como compuestos de organoaluminio para la polimerización de propileno.

El producto de la presente invención se puede emplear para la producción de polímeros de alfa-olefinas que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, incluyendo homopolímeros de propileno, homopolímeros de etileno, copolímeros de propileno y etileno y homopolímeros de buteno-1, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, etc. La polimerización de tales monómeros se efectúa generalmente a temperaturas que oscilan entre 10 y 150°C aproximadamente, utilizando presiones de 0,5 a 10 atmósferas aproximadamente. Cuando el material de tricloruro de titanio se ha molturado con las acetonas monoterpénicas, bien solo o bien en presencia de un tercer componente, el componente catalítico pulverizado se mezcla con el compuesto de organoaluminio antes de su adición al reactor de polimerización, o bien pueden añadirse por separado al reactor el material molturado y el compuesto de organoaluminio. Cuando el material de tricloruro de titanio y la cetona monoterpénica no se han pulverizado conjuntamente, se añaden los

componentes individuales a la reacción, bien por separado o bien en mezcla con el compuesto de organoaluminio. Según esta forma de realización, el tercer componente opcional puede añadirse separadamente o en mezcla con cualquiera de los ingredientes necesarios.

Aunque se prefiere, como anteriormente se ha indicado, pulverizar la cetona monoterpénica con el material de tricloruro de titanio, dentro del alcance de esta invención se encuentra también la adición in situ de la cetona al reactor de polimerización. Según esta forma de realización, se puede utilizar generalmente de 5 a 200 % en peso aproximadamente basado en el material de tricloruro de titanio, aunque se prefieren cantidades por debajo del 100 %. Si la actividad desciende tras la adición de una gran cantidad de cetona, se puede conseguir una mayor actividad incrementando la cantidad de compuesto de alquilaluminio utilizado para activar el catalizador. Si bien se puede utilizar cualquiera de las cetonas monoterpénicas previamente descritas en la práctica de esta invención, las formas de realización preferidas utilizan las cetonas bicíclicas, prefiriéndose en especial el canfor.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la práctica de esta invención.

EJEMPLO 1

A. Preparación de la composición catalítica

Un molino de bolas de laboratorio de 11 cm de diámetro interior y 15 cm de longitud, se carga con 875 g de bolas de acero magnetizado de 1 cm de diámetro, se enjuaga con acetona de calidad reactivo, se seca en un horno a 60°C y a continuación se coloca en una caja de guantes operada bajo nitrógeno con una exclusión rígida de aire y humedad.

Se cargan entonces en el molino unos 2,7 g de canfor y se sacude el molino para dispersar totalmente el canfor. A continuación se añaden al molino 50 g de tricloruro de titanio que se había obtenido reduciendo tetracloruro de titanio con

5 aluminio metálico. Este es un producto co-cristalizado correspondiente a la fórmula $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ ("TiCl₃A" de Stauffer Chemical Company, Specialty Chemical Division, Westport, Connecticut). Se sacude de nuevo el molino para asegurar el mezclado del contenido, se cierra a continuación de forma hermética al

10 aire y se hace girar a 110 rpm durante 45 horas, a 50°C. La temperatura se mantiene por medio de un sistema que comprende un termopar insertado en un pozo existente dentro del molino, un controlador de temperatura y un registrador de la misma. Se proporciona calor externo por vía de radiación infrarroja. Al

15 término del periodo de 45 horas, el componente catalítico finalmente dividido, esencialmente libre de aglomeración, se transfiere a una jarra de la caja de guantes en donde se ensaya, como se indica en la parte B, en relación con la actividad e índice isotáctico.

20 B. Preparación de polímero

El ejemplo establece el procedimiento de ensayo que se utiliza para determinar la actividad del catalizador y el índice isotáctico del producto formado utilizando el tipo de componentes catalíticos descritos en la parte A.

25 En un autoclave encamisado de 3,78 litros, equipado con un agitador que funciona a 600 rpm, se carga 1 litro de heptano seco. Bajo una atmósfera de nitrógeno, se suspende en el heptano, 0,3 g aproximadamente del producto de la parte A, se añaden 500 ml más de heptano seguido por 8 ml de una solución

30 al 20 % en peso de cloruro de dietilaluminio en heptano. En el

autoclave se cargan 0,5 litros más de heptano seco y el autoclave se cierra a continuación. La temperatura se eleva a 70°C y el autoclave se ventila para liberar la acumulación de presión de nitrógeno; a continuación, se carga gas hidrógeno para proporcionar una presión parcial de 0,224 kg/cm² y se admite propileno para dar una presión total de 9,94 kg/cm². Durante la polimerización, se alimenta propileno adicional según sea necesario, para mantener esta presión. El propileno se había purificado pasándolo a través de una columna de catalizador a base de cobre para separar trazas de oxígeno y a través de una resina de tamiz molecular (Linde tipo 4A) para separar trazas de agua. El ensayo de polimerización se efectúa durante 3 horas. Al final de este periodo, el catalizador se destruye por adición de una mezcla de isopropanol/metanol, tras lo cual el producto polimérico se filtra, se lava con una mezcla de isopropanol/agua, se seca a 70°C durante la noche y se pesa. Se extrae con heptano, durante 3 horas, en un aparato Soxhlet, aproximadamente 10 g del polímero seco. El porcentaje de porción no extractada del polímero se designa por "C₇i". A partir de una parte alícuota de los filtrados y licores de lavado combinados, se determina, por medio de la evaporación del disolvente, la cantidad de polímero soluble presente en los filtrados.

La actividad catalítica se define como la cantidad de polímero sólido seco (obtenido de la reacción) en gramos por gramo de composición catalítica conteniendo TiCl₃ preparada de acuerdo con el párrafo A; la actividad media para dos experimentos es de 999.

El índice isotáctico (II) que es una medida del polímero insoluble producido, se define por la siguiente fórmula:

$$II = \frac{C7i \times \text{peso polímero sólido}}{\text{peso polímero total producido}}$$

5 El polímero total producido incluye el material insoluble anteriormente descrito (isotáctico) y el polímero soluble en heptano hirviendo y soluble en la combinación de filtrado y licores de lavado. Se obtiene un índice isotáctico II medio de 93,3 para dos experimentos de polímero producido utilizando la composición catalítica del párrafo A.

Ejemplo Comparativo 1

10 Con el fin de demostrar la eficacia de canfor, se molturan 50 g de "TiCl₃.A" solo durante 48 horas a 50°C. Siguiendo las condiciones de la preparación del polímero del ejemplo 1, se obtiene una actividad media de 796 y un valor medio (II) de 89,6 para dos experimentos de polimerización. Se prepara un lote duplicado de "TiCl₃.A" molturado; dos ensayos de polimerización utilizando este material, se traducen en una actividad
15 media de 828 y un valor medio (II) de 89,6. Estos datos reflejan tanto una menor actividad como un menor índice (II) cuando no se utiliza una cetona terpénica.

EJEMPLO 2

20 Se repite el ejemplo 1 excepto que se utilizan aproximadamente 2,8 g de canfor, se mezcla este último con unos 0,058 gramos de bromuro sódico antes de su adición al molino y la molturación se efectúa a 50°C durante 43 horas. Se obtiene una actividad de 1.350 y un valor (II) de 94,4 utilizando el
25 procedimiento de polimerización del ejemplo 1, pero empleando 5 ml de la solución al 20 % en peso de cloruro de dietilaluminio en heptano.

EJEMPLO 3

30 Se utiliza otra porción del catalizador del ejemplo 2

para preparar un polímero según el ejemplo 1; se obtiene una actividad de 1.386 y un valor (II) de 92,3.

EJEMPLO 4

5 De nuevo se utiliza una porción del catalizador del ejemplo 2 para preparar polímeros de acuerdo con el ejemplo 1, excepto que se utilizan en la polimerización 0,627 g aproximadamente de componente catalítico. Se obtiene una actividad de 1.188 y un valor (II) de 94,6.

EJEMPLOS 5-6

10 En estos dos ejemplos, se ensaya de nuevo el catalizador del ejemplo 2 de acuerdo con el procedimiento de polimerización del ejemplo 1, excepto que se utilizan 5 ml de la solución al 20 % en peso de cloruro de dietilaluminio en heptano, utilizándose en el ejemplo 5 una temperatura de polimerización
15 de 65°C y en el ejemplo 6 de 60°C. Se obtiene una actividad de 1.247 y un valor (II) de 93,4 para el ejemplo 5, mientras que para el ejemplo 6 se obtiene un catalizador con una actividad de 1.147 y un valor (II) de 94.

EJEMPLO 7

20 Con el fin de demostrar la eficacia del canfor como un donador de electrones en un tipo diferente de aparato de molturación, se molturan 6.525 g de "TiCl₃.A" y 367 g de canfor durante 11 horas a 48-50°C en el aparato descrito en la patente USA No. 3.688.992 de A. Schallis. El aparato contiene
25 90 kg de bolas de acero inoxidable magnetizado de 12,7 mm de diámetro. La alimentación de energía es de 7,5 amperios y la velocidad de rotación utilizada es de 285 rpm. El producto molturado A. Schallis se tamiza para separar cualquier partícula superior a 106 micras de diámetro.

30 Se llevan a cabo dos experimentos de polimerización

5 utilizando el producto tamizado "TiCl₃.A"-canfor descrito anteriormente, siguiendo el procedimiento general del ejemplo 1, parte B. La polimerización se efectúa durante 4 horas a 70°C. Se obtiene una actividad media de 1.438 y un valor medio (II) de 92,8.

EJEMPLO 8

Se repite el ejemplo 7 excepto que se utiliza 6.200 g de TiCl₃.A. Para dos experimentos de polimerización, se obtiene una actividad media de 1.270 y un valor medio (II) de 90,8.

10 Puesto que las propiedades de este catalizador no son tan buenas como las del ejemplo 7, se sospecha que el componente catalítico se contaminó durante la molturación.

EJEMPLO 9

15 Se repite de nuevo el ejemplo 7, pero utilizando 5.860 g de TiCl₃.A y 330 g de canfor. Para dos experimentos de polimerización, la actividad media es de 1.222 y el valor medio (II) es de 93,4.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

20 Aproximadamente la misma cantidad de "TiCl₃.A" usado en el ejemplo 7, se moltura solamente, sin canfor, en la forma descrita en dicho ejemplo. Para dos experimentos de polimerización, se obtiene una actividad media de 1.150 y un valor medio (II) de 90,1.

EJEMPLOS 10-17

25 Siguiendo el procedimiento general del ejemplo 7, se preparan composiciones catalítica a partir de "TiCl₃.A", canfor y bromuro sódico. En la siguiente Tabla 1, se muestran las cantidades y condiciones que difieren de las especificadas en el ejemplo 7 tanto para la preparación de la composición catalítica como para la polimerización, junto con la actividad

30

resultante y datos de los valores (II). Cuando se lleva a cabo más de un experimento de polimerización, la actividad registrada y el valor (II) es la media obtenida para los experimentos.

TABLA 1

<u>Ejemplo</u>	<u>Canfor</u> (% en peso de " <u>TiCl₃.A</u> ")	<u>NaBr</u> (% en peso de " <u>TiCl₃.A</u> ")	<u>Temperatura de</u> <u>molturación</u>	<u>Tiempo</u> <u>de molturación</u>	<u>No. de</u> <u>experimentos</u>	<u>Actividad</u>	<u>II</u>
10	6,7%	0,13	1 hr. a 35-42°C. 8 hrs. a 45-53°C.	9 hrs.	2	1460	93,9
11	6,9%	0,14	1 hr. a 36-45°C. 8 hrs. a 38-53°C.	9 hrs.	2	1280	95,8
12	5,13%	0,10	2 hrs. a 35-47°C. 9 hrs. a 47-54°C.	11 hrs.	2	1296	91,9
13	5,4 %	0,11	3 hrs. a 40-48°C. 8 hrs. a 40-53°C.	11 hrs.	3	1452	95,0
14 ⁽¹⁾	5,9 %	0,13	3 hrs. a 28-45°C. 8 hrs. a 40-50°C.	11 hrs.	2	1270	95,6
15	5,4 %	0,11	1,25 hrs. a 37-47°C. 9,75 hrs. a 40-50°C.	11 hrs.	2	1227	96,0
16	5,3 %	0,11	1,5 hrs. a 35-45°C. 9,5 hrs. a 45-51°C.	11 hrs.	3 (3	1268 1407	96,5 96,4
17	4,8 %	0,10	2,5 hrs. a 36-45°C. 9,5 hrs. a 40-49°C.	11 hrs.	3 (2	1321 1524	94,0 93,5

(1) Los ingredientes cargados fueron 5.500 g de "TiCl₃.A", 1000 g de TiCl₃.A-canfor molturado del ejemplo 13, 350 g de canfor fresco y 7 g de NaBr.

EJEMPLOS 18-19

Con el fin de demostrar la eficacia de la invención bajo una velocidad de molturación reducida, se utiliza la instalación descrita en el ejemplo 7, pero cargada con 67,5 kg de bolas de acero. La alimentación de energía es de 6 amperios y la velocidad de rotación de 285 rpm. A menos que se especifique

10

lo contrario, se emplean las condiciones del ejemplo 1.

5 En el ejemplo 18, se moltura una cantidad de 8.100 g de "TiCl₃.A", 455 g de canfor y 9,1 g de bromuro sódico, a 24-40°C, durante 2 horas, y a continuación a 48-52°C durante 11 horas; para dos experimentos de polimerización, se obtiene una actividad media de 1.173 y un valor medio (II) de 95,2.

10 El ejemplo 19 es esencialmente un duplicado del ejemplo 18 con la excepción de que se utilizan 8.165 g de "TiCl₃.A" y los componentes se molturan a 40-48°C durante las primeras 1,5 horas y a continuación a 48-52°C durante 11,5 horas. Para dos experimentos de polimerización, se obtiene una actividad media de 1.107 y un valor medio (II) de 95,3.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

15 Se moltura solamente una cantidad de 8.625 g de "TiCl₃.A", sin canfor o bromuro sódico, como se describe en los ejemplos 18-19. La molturación se efectúa a 24-40°C durante 3 horas y a continuación a 48-52°C durante 11 horas. Para dos experimentos de polimerización se obtiene una actividad media de 1164 y un valor (II) de 89,8.

EJEMPLOS 20-24

20 Estos ejemplos ilustran el empleo de varias cetonas terpénicas distintas al canfor, ambas solas y en presencia de un tercer componente. Se utiliza tanto el procedimiento como la instalación que se describen en el ejemplo 1; en la siguiente
25 Tabla 2 se muestran los ingredientes, condiciones y resultados. En todos los casos, se utilizan 8 ml de solución de cloruro de dietilaluminio en las polimerizaciones, efectuándose estas últimas a 70°C. Puede hacerse referencia al ejemplo comparativo 1 con fines comparativos de los experimentos de polimerización de
30 3 horas; el ejemplo comparativo 4 (C-4 en la Tabla 2) es un du-

plicado del ejemplo comparativo 1 con la excepción de que las polimerizaciones se efectúan durante 4 horas.

TABLA 2

Ejemplo	% en peso cetona basado en "TiCl ₃ .A"	% en peso TC basado en cetona	(1) Tempe- ratura de moltu- ración	Tiempo de mol- tura- ción	Tiempo de poli- meriza- ción	No. de experi- mentos	Activi- dad	II
C-4	NADA	NADA	50°C	48 hrs	4 hrs.	2	1065	88,6
C-4 (dupli- cado)	NADA	NADA	50°C	48 hrs	4 hrs.	3	998	89,1
20	3,4% d, 1-fencona	NADA	50°C	48 hrs	3 hrs.	3	830	90,5
21	3,5% d, 1-fencona	NADA	45°C	48 hrs	3 hrs.	2	702	92,7
22	3,5% d, 1-fencona	3,3% I ₂	50°C	43 hrs	3 hrs.	3	987	91,5
23	3,5% d, 1-fencona	3,3% I ₂	50°C	43 hrs.	4 hrs.	1	964	91,4
24	3,4% d, 1-fencona	3,5% esteara mida	50°C	48 hrs	3 hrs.	2	856	93,8
25	3,4% d, 1-fencona	3,5% esteara mida	50°C	48 hrs	4 hrs.	1	986	86,5
26	5,1%, tujona (α&β)	NADA	50°C	48 hrs	3 hrs.	2	1014	92,3
27	5,2%, tujona (α&β)	2,2% NaBr	50°C	48 hrs	3 hrs.	2	1054	92,5
28	5,2%, tujona (α&β)	2,3% fosfa- to Ca (tribásico)	50°C	48 hrs	3 hrs.	2	978	95,0
29	3,1% mentona	NADA	47-50°C	48 hrs	3 hrs.	2	1115	92,1
30	3,1% mentona	NADA	47-50°C	48 hrs	4 hrs.	2	1179	91,2
31 (3)	3,1% mentona	3,6% I ₂	50°C	48 hrs	3 hrs.	1	543	86,2
32	3,3% mentona	3,0% I ₂	50°C	48 hrs	3 hrs.	2	864	93,5
33	3,1% mentona	3,1% laurona	50°C	48 hrs	4 hrs.	1	1021	93,4
34	3,1% mentona	3,1% laurona	50°C	48 hrs	3 hrs.	2	765	92,1

(1) TC-tercer componente

(2) "Cab-O-Sil" sílice coloidal, vendido por Cabot Corporation.

(3) se supone contaminado; 25% aglomeración observada.

EJEMPLOS 35-51

5 Con el fin de demostrar la eficacia de la adición in situ de cetonas terpénicas, se lleva a cabo una serie de experimentos en los cuales el material de tricloruro de titanio se añade primero al autoclave, seguido por el canfor y a continuación por 8 ml de la solución al 20 % en peso de cloruro de dietilaluminio en heptano. En el ejemplo 51, se añaden 12 ml de la solución de cloruro de dietilaluminio. El tri-
10 cloruro de titanio utilizada es " $TiCl_3$.1.1" que corresponde al " $TiCl_3$.A" de los ejemplos anteriores que había sido molturado a 50-60°C durante 48 horas y clasificado para separar grandes trozos y partículas finas. Se utiliza la instalación y procedimiento del ejemplo 1, parte B. (En el ejemplo 46, se añade primero el cloruro de dietilaluminio seguido por el canfor y
15 a continuación por " $TiCl_3$ 1,1").

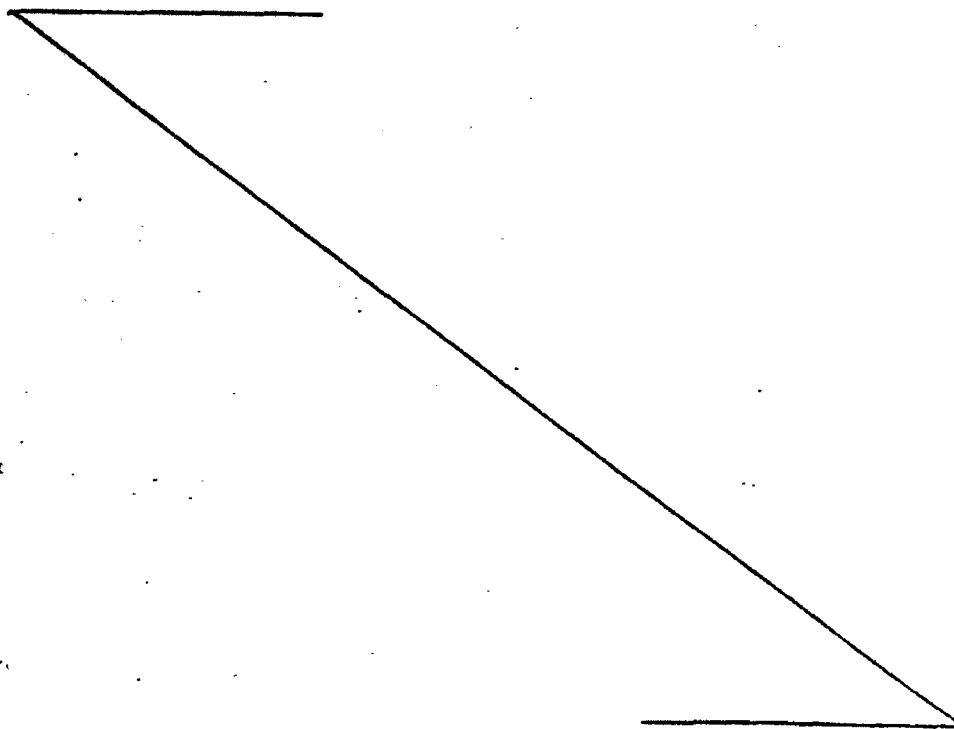


TABLA 3

<u>Ejemplo</u>	<u>"TiCl₃.1,1"</u>	<u>% en peso canfor basado en "TiCl₃.1,1"</u>	<u>Actividad</u>	<u>II</u>
C-5(7 ex- perimentos)	358,1 mg ave.	—	934+67	89,0+1,3
35	663,1 mg.	0,23	783	92,2
36	532,6 mg.	0,23	821	90,5
37	642,9 mg.	5,5	822	89,9
38	580,4 mg.	5,5	891	90,4
39	517,8 mg.	11,0	1045	91,4
40	638,2 mg.	11,0	855	92,5
41	472,4 mg.	13,3	825	92,7
42	548,1 mg.	22,0	828	90,1
43	623,1 mg.	22,0	849	91,6
44	716,8 mg.	44,0	827	89,5
45	558,5 mg.	44,0	831	90,4
46	623,6 mg.	75,0	733	88,8
47	442,2 mg.	100,0	805	91,8
48	651,8 mg.	100,0	762	89,1
49	519,3 mg.	200,0	331	89,8
50	650,8 mg.	200,0	35	55,1
51	587,8 mg.	200,0	670	89,6

EJEMPLO 52

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se molturan 50 g de "TiCl₃.H" con 5,6 % en peso de canfor, basado en el "TiCl₃.H", durante 48 horas a 43°C. El "TiCl₃.H" se obtiene por reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno y se suministra por Stauffer Chemical Company, Specialty Chemicals Division, Westport, Connecticut. En las polimerizaciones, siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se utilizan dos porciones del componente catalítico molturado, una de ellas pesando 571,1 mg y la otra

605,7 mg; se obtiene una actividad media de 584 y un índice medio (II) de 85,5.

EJEMPLO COMPARATIVO 6

5 Se repite el ejemplo 52 excepto que se omite el canfor y la molturación se efectúa durante 48 horas a 50°C. Para dos experimentos de polimerización, utilizando porciones de 556,6 mg y 532,1 mg respectivamente, se obtiene una actividad media de 367 y un índice medio (II) de 87,6.

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

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para polimerizar alfa-olefinas, en presencia de un catalizador que comprende un material de tricloruro de titanio y un compuesto de alquilaluminio, caracterizado porque comprende llevar a cabo la polimerización en presencia de un compuesto elegido entre una cetona monoterpénica monocíclica saturada y una cetona monoterpénica bicíclica.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material de tricloruro de titanio se usa uno que ha sido pulverizado con la citada cetona.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto de alquilaluminio se emplea cloruro de dietilaluminio y como cetona se emplea canfor.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de tricloruro de titanio se elige del grupo consistente en materiales formados por:

- 20 (a) reducción de tetracloruro de titanio con un metal;
(b) reducción de tetracloruro de titanio con hidrógeno;
(c) reducción de tetracloruro de titanio con un compuesto organometálico; y
(d) molturación de tricloruro de titanio y un haluro de un metal del Grupo III.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cetona está presente en una cantidad de 2,5 a 10 % en peso aproximadamente con respecto al material de tricloruro de titanio.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como cetona se emplea mentona o carvomentona.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

terizado porque la cetona es mentona y dicho material de tricloruro de titanio se forma por reducción de tetracloruro de titanio con aluminio.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cetona se elige entre tujona, carona, verbanona, verbenona, canfor y fencona.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora además en el catalizador un compuesto seleccionado del grupo consistente en compuestos iónicos y compuestos polares, en una cantidad eficaz para aumentar la actividad del catalizador o la estereorregularidad de un polímero preparado en presencia de dicho componente catalítico.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho compuesto es un compuesto iónico elegido del grupo consistente en haluros de metales del Grupo IA, Grupo IIA y de transición; sales de amonio cuaternario de fórmula $R_4N^+ X^-$ en donde R es hidrógeno, alquilo o arilo y X es haluro o sulfato; sal amónica soluble en agua, finamente dividida, de un amidopolifosfonato formado por reacción en fase vapor seca de P_2O_5 con amoníaco anhidro; sales de triácidos alifáticos y sus derivados hidroxí-sustituídos; alquilsulfatos de metales alcalinos; fosfatos de metales alcalinotérreos; titanatos de metales alcalinotérreos; y halógenos no gaseosos.

25 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el compuesto iónico es bromuro sódico.

12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el compuesto iónico es yodo.

30 13.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto polar se elige entre compuestos de fórmula $(A)_2P(O)OP(O)(A)_2$ en donde A se elige entre OR y OH

en donde R es alquilo con la condición de que al menos uno de los radicales A sea OR; y las alquilcetonas con la condición de que el número total de átomos de carbono en los dos grupos alquilo oscile entre 20 y 30.

5 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el compuesto polar es estearamida.

15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el compuesto polar es laurona.

10 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se forma por molturación en seco del material de tricloruro de titanio y dicha cetona.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se moltura también el compuesto iónico o el compuesto polar.

15 18.- Procedimiento para polimerizar alfa-olefinas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 MAR. 1977

20 STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

GOMEZ ACEBO Y WIDDT

Dr. D. Fernando L. Gómez Fernández

